

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001543

International filing date: 27 January 2005 (27.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-024595
Filing date: 30 January 2004 (30.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 March 2005 (17.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

27. 1. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 1 月 3 0 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 2 4 5 9 5
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 2 4 5 9 5]

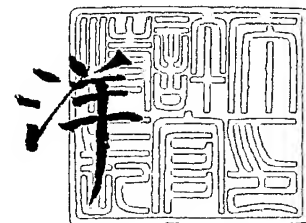
出 願 人
Applicant(s): 富士写真フイルム株式会社



2 0 0 5 年 3 月 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 PF04314065
【提出日】 平成16年 1月30日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 G03C 1/035
G03C 7/00
G03D 3/08
G03B 27/00
G02B 26/10
B41J 2/435

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
【氏名】 大島 直人

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡開成町宮台 7 9 8 番地 富士写真フイルム株式
会社内
【氏名】 森本 美範

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡開成町宮台 7 9 8 番地 富士写真フイルム株式
会社内
【氏名】 大野 剛久

【特許出願人】
【識別番号】 000005201
【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】
【識別番号】 100076439
【弁理士】
【氏名又は名称】 飯田 敏三

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 016458
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9800119

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

副走査搬送速度 90 mm/sec 以上、ラスタ間隔 $500\text{ }\mu\text{ sec}$ 以下で走査露光し、該走査露光終了後 12 sec 以内に発色現象を開始することによって画像を形成する走査露光用ハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が反射支持体上にイエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層ずつを有し、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも 1 層に塩化銀含有率が 90 モル%以上で臭化銀含有率が 0.1 モル%以上 4 モル%以下のハロゲン化銀乳剤を含み、該ハロゲン化銀乳剤は臭化銀含有相が層状に形成されたハロゲン化銀乳剤であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項 2】

副走査搬送速度 90 mm/sec 以上、ラスタ間隔 $500\text{ }\mu\text{ sec}$ 以下で走査露光し、該走査露光終了後 12 sec 以内に発色現象を開始することによって画像を形成する走査露光用ハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が反射支持体上にイエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層ずつを有し、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも 1 層に塩化銀含有率が 90 モル%以上で臭化銀含有率が 0.1 モル%以上 4 モル%以下のハロゲン化銀乳剤を含み、該ハロゲン化銀乳剤は粒子表面から 20 nm 以内の深さに臭化銀含有率が 0.5~20 モル%の領域を有するハロゲン化銀乳剤であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項 3】

副走査搬送速度 90 mm/sec 以上、ラスタ間隔 $500\text{ }\mu\text{ sec}$ 以下で走査露光し、該走査露光終了後 12 sec 以内に発色現象を開始することによって画像を形成する走査露光用ハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が反射支持体上にイエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層ずつを有し、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも 1 層に塩化銀含有率が 90 モル%以上で沃化銀含有率が 0.02 モル%以上 1 モル%以下のハロゲン化銀乳剤を含み、該ハロゲン化銀乳剤は沃化銀含有相が層状に形成されたハロゲン化銀乳剤であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項 4】

副走査搬送速度 90 mm/sec 以上、ラスタ間隔 $500\text{ }\mu\text{ sec}$ 以下で走査露光し、該走査露光終了後 12 sec 以内に発色現象を開始することによって画像を形成する走査露光用ハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が反射支持体上にイエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層ずつを有し、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも 1 層に塩化銀含有率が 90 モル%以上で沃化銀含有率が 0.02 モル%以上 1 モル%以下のハロゲン化銀乳剤を含み、該ハロゲン化銀乳剤は粒子表面から 20 nm 以内の深さに沃化銀含有率が 0.3~10 モル%の領域を有するハロゲン化銀乳剤であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項 5】

副走査搬送速度 90 mm/sec 以上、ラスタ間隔 $500\text{ }\mu\text{ sec}$ 以下で走査露光し、該走査露光終了後 12 sec 以内に発色現象を開始することによって画像を形成する走査露光用ハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が反射支持体上にイエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層ずつを有し、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも 1 層に塩化銀含有率が 90

モル%以上であり、少なくとも2種類の異なる配位子を同一錯体中に有するIrを中心金属とする6配位錯体を含むハロゲン化銀乳剤を含むことを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項6】

前記Irを中心金属とする6配位錯体がハロゲン配位子および有機配位子を同一錯体中に含むことを特徴とする請求項5に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項7】

前記Irを中心金属とする6配位錯体がハロゲン配位子およびハロゲン以外の無機配位子を同一錯体中に含むことを特徴とする請求項5に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項8】

反射支持体上にイエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層ずつを有するハロゲン化銀カラー写真感光材料を、走査露光した後発色現象処理する画像形成方法であって、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に塩化銀含有率が90モル%以上で臭化銀含有率が0.1モル%以上4モル%以下のハロゲン化銀乳剤を含み、該ハロゲン化銀乳剤は臭化銀含有相が層状に形成されたハロゲン化銀乳剤であり、かつ該ハロゲン化銀カラー写真感光材料を、副走査搬送速度90mm/sec以上、ラスター間隔500μsec以下で走査露光し、該走査露光終了後12sec以内に発色現象を開始することを特徴とする画像形成方法。

【請求項9】

反射支持体上にイエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層ずつを有するハロゲン化銀カラー写真感光材料を、走査露光した後発色現象処理する画像形成方法であって、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に塩化銀含有率が90モル%以上で臭化銀含有率が0.1モル%以上4モル%以下のハロゲン化銀乳剤を含み、該ハロゲン化銀乳剤は粒子表面から20nm以内の深さに臭化銀含有率が0.5~20モル%の領域を有するハロゲン化銀乳剤であり、かつ該ハロゲン化銀カラー写真感光材料を、副走査搬送速度90mm/sec以上、ラスター間隔500μsec以下で走査露光し、該走査露光終了後12sec以内に発色現象を開始することを特徴とする画像形成方法。

【請求項10】

反射支持体上にイエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層ずつを有するハロゲン化銀カラー写真感光材料を、走査露光した後発色現象処理する画像形成方法であって、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に塩化銀含有率が90モル%以上で沃化銀含有率が0.02モル%以上1モル%以下のハロゲン化銀乳剤を含み、該ハロゲン化銀乳剤は沃化銀含有相が層状に形成されたハロゲン化銀乳剤であり、かつ該ハロゲン化銀カラー写真感光材料を、副走査搬送速度90mm/sec以上、ラスター間隔500μsec以下で走査露光し、該走査露光終了後12sec以内に発色現象を開始することを特徴とする画像形成方法。

【請求項11】

反射支持体上にイエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層ずつを有するハロゲン化銀カラー写真感光材料を、走査露光した後発色現象処理する画像形成方法であって、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に塩化銀含有率が90モル%以上で沃化銀含有率が0.02モル%以上1モル%以下のハロゲン化銀乳剤を含み、該ハロゲン化銀乳剤は粒子表面から20nm以内の深さに沃化銀含有率が0.3~10モル%の領域を有するハロゲン化銀乳剤であり、かつ該ハロゲン化銀カラー写真感光材料を、副走査搬送速度90mm/sec以上、ラスター間隔500μsec以下で走

査露光し、該走査露光終了後 12 sec 以内に発色現像を開始することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 12】

反射支持体上にイエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層ずつを有するハロゲン化銀カラー写真感光材料を、走査露光した後発色現像処理する画像形成方法であって、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも 1 層に塩化銀含有率が 90 モル%以上であり、少なくとも 2 種類の異なる配位子を同一錯体中に有する Ir を中心金属とする 6 配位錯体を含むハロゲン化銀乳剤を含み、かつ該ハロゲン化銀カラー写真感光材料を、副走査搬送速度 90 mm/sec 以上、ラスター間隔 500 μ sec 以下で走査露光し、該走査露光終了後 12 sec 以内に発色現像を開始することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 13】

前記 Ir を中心金属とする 6 配位錯体がハロゲン配位子および有機配位子を同一錯体中に含むことを特徴とする請求項 12 に記載の画像形成方法。

【請求項 14】

前記 Ir を中心金属とする 6 配位錯体がハロゲン配位子およびハロゲン以外の無機配位子を同一錯体中に含むことを特徴とする請求項 12 に記載の画像形成方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】ハロゲン化銀カラー写真感光材料および画像形成方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、ハロゲン化銀写真カラー感光材料および画像形成方法に関し、特にカラープリントに適したハロゲン化銀写真カラー感光材料および画像形成方法に関し、詳しくは短時間で大量のプリントを作成することができ、かつプリントのムラや欠陥の少ない高品質プリントが可能なハロゲン化銀写真カラー感光材料および画像形成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、カラー印画紙を用いたカラープリント分野においてもデジタル化の浸透は目覚しく、例えばレーザー走査露光によるデジタル露光方式は、従来から行われている処理済のカラーネガフィルムからカラープリンターで直接焼付けを行うアナログ露光方式に比べ、飛躍的な普及率の伸びを示している。このようなデジタル露光方式は、画像処理を行うことで高画質が得られる特徴があり、カラー印画紙を用いたカラープリントの品質向上に果たす役割は極めて大きい。また、デジタルカメラの急速な普及に伴って、これらの電子記録媒体から簡易に高画質なカラープリントが得られることも重要な要素であり、これらが更に飛躍的な普及をもたらすと考えられる。

【0003】

一方、カラープリント方式としては、インクジェット方式、昇華型方式、カラーゼログラフィック等の技術がそれぞれ進歩し、写真画質を謳うなど、カラープリント方式として認知されつつある。これらの中でカラー印画紙を用いたレーザー走査露光によるデジタル露光方式の特徴は、高画質、高生産性、そして画像の高堅牢性にあり、これらの特徴を更に伸ばし、より高品質の写真をより簡単にしかもより安価に提供することが望まれている。カラー印画紙を用いたレーザー走査露光の画質を更に向上させるには、画像の書き込み密度を増加させるのが有効である。また、カラー印画紙の露光から処理終了までを迅速に行えるようにすると、店頭でデジタルカメラの記録媒体を受け取ってから数分程度の短時間内に高画質プリントを返却できるようになり、更にこのような迅速化で単位時間当たりのプリント生産性も向上し、カラー印画紙を用いたカラープリントの優位性は益々高まる。このように、カラー印画紙およびそれを用いた画像形成方法は、露光から処理終了までを迅速に行えるようにすることが極めて重要である。

【0004】

カラー印画紙の露光から処理終了までを迅速に行えるようにする検討は、従来から様々な観点からなされている。しかしながら、これらの検討は処理時間の短縮に関するものが大半であった。

カラー印画紙に用いられるハロゲン化銀乳剤は、迅速処理性の要請から、塩化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤が用いられている。高塩化銀乳剤は、現像進行が早く、現像処理時にBr⁻イオンやI⁻イオンのような現像抑制物質を出さず、現像液中に蓄積しないために処理要因変動に対しても安定である。

【0005】

塩化銀含有率の高い乳剤に様々な形態で臭化銀含有率の高い相を局在含有させることで高感度が得られる（例えば特許文献1～3）。さらに特許文献4、5では高塩化銀乳剤の亜表面に濃度極大を有するI⁻を含有した乳剤によって、高感度で高照度不軌の少ない乳剤が得られることが開示されている。また特許文献6の実施例には、粒子形成の93%時点でI⁻バンドを形成した辺長0.218 μ m、つまり球相当径約0.27 μ mの粒子に特定の化合物を含有させることで、相反則不軌、露光時の温度依存性や圧力性に優れた乳剤が得られることが開示されている。

塩化銀乳剤の高照度不軌を改良し、高照度でも硬調な階調を得るためにイリジウム（Ir）錯体をドーピングすることが知られている。例えば特許文献7には臭化銀含有率の高い局在相を設けて、そこにイリジウムをドーピングすることで、潜像増感の問題は解決することが

開示されている。特許文献 8 には、臭化銀含有率の高い局在相を有する乳剤の調製法で、高照度階調を硬調化する方法が開示されている。また、特許文献 9 には、有機配位子を有する特定の金属錯体で高照度不軌を改良する例などが開示されている。

しかしながら、これらのいずれから、高密度かつ高速度露光および露光から発色現象までの時間短縮をした場合に生じる筋状のムラを改良できることは教示されない。

【0006】

【特許文献 1】特開 2 0 0 3 - 2 0 7 8 6 5 号公報

【特許文献 2】米国特許第 5, 3 9 9, 4 7 5 号明細書

【特許文献 3】米国特許第 5, 2 8 4, 7 4 3 号明細書

【特許文献 4】米国特許第 5, 7 2 6, 0 0 5 号明細書

【特許文献 5】米国特許第 5, 7 3 6, 3 1 0 号明細書

【特許文献 6】欧州特許 E P 0, 9 2 8, 9 8 8 A 号明細書

【特許文献 7】特公平 7 - 3 4 1 0 3 号公報

【特許文献 8】米国特許第 5, 6 9 1, 1 1 9 号明細書

【特許文献 9】米国特許第 5, 3 6 0, 7 1 2 号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明が解決しようとする課題は、高画質で迅速かつ生産性の高い画像形成が可能な、特にカラープリントに適したハロゲン化銀カラー写真感光材料および画像形成方法を提供することである。特に、短時間で大量のプリントを作成することができ、かつプリントのムラや欠陥の少ない高品質プリントが可能なハロゲン化銀写真カラー感光材料および画像形成方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

我々は、レーザー走査露光用カラー印画紙およびそれを用いた画像形成方法において、更に高画質化、出力の迅速化、生産性の高能力化を図るために、高密度かつ高速度露光および露光から発色現象までの時間短縮の検討を鋭意進めた。しかしながら、このような画像形成方法においては、従来のカラー印画紙を用いるとプリントに筋状のムラが発生するという問題が明らかになった。更に解析を進めた結果、この筋状のムラは特に低温環境下で顕在化し、露光後発色現象装置まで印画紙を搬送する乳剤層側のローラーが結露して生じることが分かった。我々は、この問題を解決するために様々な検討を行い、カラー印画紙に用いるハロゲン化銀乳剤に臭化銀含有相を層状に形成する、沃化銀含有相を層状に形成する、あるいは少なくとも 2 種類の異なる配位子を同一錯体中に有する I r を中心金属とする 6 配位錯体を含有させることで、筋状のムラを無くすることができることを見出し、本発明はこの知見に基づきなされるに至ったものである。

すなわち、前記課題を解決するための手段は、以下の手段である。

< 1 > 副走査搬送速度 90 mm/sec 以上、ラスター間隔 $500\text{ }\mu\text{ sec}$ 以下で走査露光し、該走査露光終了後 12 sec 以内に発色現象を開始することによって画像を形成する走査露光用ハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が反射支持体上にイエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層ずつを有し、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも 1 層に塩化銀含有率が 90 モル% 以上で臭化銀含有率が 0. 1 モル% 以上 4 モル% 以下のハロゲン化銀乳剤を含み、該ハロゲン化銀乳剤は臭化銀含有相が層状に形成されたハロゲン化銀乳剤であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

< 2 > 副走査搬送速度 90 mm/sec 以上、ラスター間隔 $500\text{ }\mu\text{ sec}$ 以下で走査露光し、該走査露光終了後 12 sec 以内に発色現象を開始することによって画像を形成する走査露光用ハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が反射支持体上にイエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素

形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層ずつを有し、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に塩化銀含有率が90モル%以上で臭化銀含有率が0.1モル%以上4モル%以下のハロゲン化銀乳剤を含み、該ハロゲン化銀乳剤は粒子表面から20nm以内の深さに臭化銀含有率が0.5~20モル%の領域を有するハロゲン化銀乳剤であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0009】

<3>副走査搬送速度90mm/sec以上、ラスター間隔500μsec以下で走査露光し、該走査露光終了後12sec以内に発色現像を開始することによって画像を形成する走査露光用ハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が反射支持体上にイエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層ずつを有し、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に塩化銀含有率が90モル%以上で沃化銀含有率が0.02モル%以上1モル%以下のハロゲン化銀乳剤を含み、該ハロゲン化銀乳剤は沃化銀含有相が層状に形成されたハロゲン化銀乳剤であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

<4>副走査搬送速度90mm/sec以上、ラスター間隔500μsec以下で走査露光し、該走査露光終了後12sec以内に発色現像を開始することによって画像を形成する走査露光用ハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が反射支持体上にイエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層ずつを有し、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に塩化銀含有率が90モル%以上で沃化銀含有率が0.02モル%以上1モル%以下のハロゲン化銀乳剤を含み、該ハロゲン化銀乳剤は粒子表面から20nm以内の深さに沃化銀含有率が0.3~10モル%の領域を有するハロゲン化銀乳剤であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0010】

<5>副走査搬送速度90mm/sec以上、ラスター間隔500μsec以下で走査露光し、該走査露光終了後12sec以内に発色現像を開始することによって画像を形成する走査露光用ハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が反射支持体上にイエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層ずつを有し、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に塩化銀含有率が90モル%以上であり、少なくとも2種類の異なる配位子を同一錯体中に有するIrを中心金属とする6配位錯体を含有したハロゲン化銀乳剤を含むことを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

<6>前記Irを中心金属とする6配位錯体がハロゲン配位子および有機配位子を同一錯体中に含むことを特徴とする<5>に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

<7>前記Irを中心金属とする6配位錯体がハロゲン配位子およびハロゲン以外の無機配位子を同一錯体中に含むことを特徴とする<5>に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0011】

<8>反射支持体上にイエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層ずつを有するハロゲン化銀カラー写真感光材料を、走査露光した後発色現像処理する画像形成方法であって、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に塩化銀含有率が90モル%以上で臭化銀含有率が0.1モル%以上4モル%以下のハロゲン化銀乳剤を含み、該ハロゲン化銀乳剤は臭化銀含有相が層状に形成されたハロゲン化銀乳剤であり、かつ該ハロゲン化銀カラー写真感光材料を、副走査搬送速度90mm/sec以上、ラスター間隔500μsec以下で走査露光し、該走査露光終了後12sec以内に発色

現像を開始することを特徴とする画像形成方法。

<9>反射支持体上にイエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層ずつを有するハロゲン化銀カラー写真感光材料を、走査露光した後発色現像処理する画像形成方法であって、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に塩化銀含有率が90モル%以上で臭化銀含有率が0.1モル%以上4モル%以下のハロゲン化銀乳剤を含み、該ハロゲン化銀乳剤は粒子表面から20nm以内の深さに臭化銀含有率が0.5~20モル%の領域を有するハロゲン化銀乳剤であり、かつ該ハロゲン化銀カラー写真感光材料を、副走査搬送速度90mm/sec以上、ラスター間隔500μsec以下で走査露光し、該走査露光終了後12sec以内に発色現像を開始することを特徴とする画像形成方法。

【0012】

<10>反射支持体上にイエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層ずつを有するハロゲン化銀カラー写真感光材料を、走査露光した後発色現像処理する画像形成方法であって、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に塩化銀含有率が90モル%以上で沃化銀含有率が0.02モル%以上1モル%以下のハロゲン化銀乳剤を含み、該ハロゲン化銀乳剤は沃化銀含有相が層状に形成されたハロゲン化銀乳剤であり、かつ該ハロゲン化銀カラー写真感光材料を、副走査搬送速度90mm/sec以上、ラスター間隔500μsec以下で走査露光し、該走査露光終了後12sec以内に発色現像を開始することを特徴とする画像形成方法。

<11>反射支持体上にイエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層ずつを有するハロゲン化銀カラー写真感光材料を、走査露光した後発色現像処理する画像形成方法であって、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に塩化銀含有率が90モル%以上で沃化銀含有率が0.02モル%以上1モル%以下のハロゲン化銀乳剤を含み、該ハロゲン化銀乳剤は粒子表面から20nm以内の深さに沃化銀含有率が0.3~10モル%の領域を有するハロゲン化銀乳剤であり、かつ該ハロゲン化銀カラー写真感光材料を、副走査搬送速度90mm/sec以上、ラスター間隔500μsec以下で走査露光し、該走査露光終了後12sec以内に発色現像を開始することを特徴とする画像形成方法。

【0013】

<12>反射支持体上にイエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層、シアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層ずつを有するハロゲン化銀カラー写真感光材料を、走査露光した後発色現像処理する画像形成方法であって、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層に塩化銀含有率が90モル%以上であり、少なくとも2種類の異なる配位子を同一錯体中に有するIrを中心金属とする6配位錯体を含むハロゲン化銀乳剤を含み、かつ該ハロゲン化銀カラー写真感光材料を、副走査搬送速度90mm/sec以上、ラスター間隔500μsec以下で走査露光し、該走査露光終了後12sec以内に発色現像を開始することを特徴とする画像形成方法。

<13>前記Irを中心金属とする6配位錯体がハロゲン配位子および有機配位子を同一錯体中に含むことを特徴とする<12>に記載の画像形成方法。

<14>前記Irを中心金属とする6配位錯体がハロゲン配位子およびハロゲン以外の無機配位子を同一錯体中に含むことを特徴とする<12>に記載の画像形成方法。

【発明の効果】

【0014】

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、短時間で大量のプリントを作成することができ、かつプリントのムラや欠陥の少ない高品質プリントが可能である。本発明の画像形成方法によれば、高画質で迅速かつ生産性の高い画像形成が可能である。

【発明を実施するための最良の形態】**【0015】**

以下に、本発明について詳細に説明する。

[画像形成法]

まず、本発明に関わる画像形成法について説明する。

本発明の画像形成方法は、副走査搬送速度 90 mm/sec 以上、ラスタ間隔 $500\text{ }\mu\text{ sec}$ 以下で走査露光し、該走査露光終了後 12 sec 以内に発色現象を開始することによって特徴がある。ここで、副走査とは走査露光する主走査とは垂直方向に感光材料を搬送し、感光材料に2次的に露光を与えるための搬送であり、ラスタ間隔とは副走査搬送方向に間欠露光する光ビームの時間間隔である。すなわちある画素が露光されてから副走査搬送方向に隣り合う次の画素が露光されるまでの時間間隔を意味している。走査露光終了後発色現象を開始するまでの時間は、感光材料上のある1点が走査露光されてから、搬送されて同一点が発色現象液につかるまでの潜像保持時間である。感光材料をシート体で搬送して露光処理を行う場合、シート体全体が本発明の潜像保持時間である必要はなく、シート体上の露光される1点が本発明の時間を満たせばよい。

以下に、感光材料を露光処理する画像形成装置の例を具体的に示す。

【0016】

本発明において、感光材料を露光処理する画像形成装置としては、例えば図1に示すものである。

図1に示す画像形成装置10は、スキャナ12、画像処理装置13、プリンタ14、プロセッサ15およびソータ19を有している。プリンタ14は、光ビーム走査露光を利用して感光材料を露光記録する記録装置で、ロール状に巻き回された長尺状の感光材料Aから所定の長さだけ引き出されてカットされたカットシート状の感光材料（以下、シート体ともいう）を露光位置に搬送し、一方、画像処理装置13から供給された画像データに応じて変調した光ビームLを主走査方向に偏向するとともに、主走査方向と直交する副走査方向に感光材料を走査搬送することにより、光ビームLによって感光材料を走査露光して画像を形成するものである。

【0017】

画像形成装置10におけるプリンタ14は、画像処理装置13と接続され、画像処理装置13は、スキャナ12と接続される。一方、プロセッサ15は、プリンタ14から搬出された露光済みの感光材料を受け入れるようにプリンタ14に隣接して接続されている。なお、画像形成装置10は、画像形成装置10の全体の動作を制御する制御部（制御手段）34を有する。また、プリンタ14には、シート体を搬送する複数の搬送ローラ対が設けられている。この搬送ローラ対により予め設定された搬送速度（以下、第1の搬送速度ともいう）でシート体が搬送される。

【0018】

スキャナ12は、フィルムに撮影された画像の投影光をCCDセンサ等のイメージセンサで光電的に読み取り、フィルムの画像データ（画像データ信号）を取り込み画像処理装置13に送る。

画像処理装置13は、この画像データに所定の画像処理を施し、画像記録のための画像データ（露光条件）としてプリンタ14に送る。なお、画像処理装置13は、デジタルスチルカメラ等で撮影されて得られた画像データをプリンタ14に送るように構成されてもよい。

プロセッサ15は、露光済みの潜像の記録されたシート体（感光材料）に、所定の現像処理および乾燥処理等を施して、シート体をフィルムに撮影された画像が再生されたプリントとする。また、プロセッサ15には、シート体を搬送する複数の搬送ローラ対が設けられている。このプロセッサ15においても、搬送ローラ対により予め設定された搬送速度（以下、第2の搬送速度ともいう）で搬送され、露光されたシート体には現像処理が施される。

ソータ19は、現像処理および乾燥処理等が施されたシート体を、例えば、フィルム1

本分毎にまとめて集積するものである。

【0019】

露光部 26 は、画像処理装置 13 と接続された露光ユニット 36 と、露光ユニット 36 から射出される光ビーム L でシート体を走査露光する露光位置 r を挟むように搬送方向上流側および下流側に設けられ、シート体を所定の速度で搬送して副走査を行う副走査ローラ対 46、48 と、露光位置 r と副走査ローラ対 46 の間に設けられ、シート体の通過を検出する位置検出センサ 50 とを有して構成される。

【0020】

露光ユニット 36 は、例えば、レーザビーム等の光ビームを記録光として用いる公知の光ビーム走査装置であって、シート体の赤 (R) 露光、緑 (G) 露光および青 (B) 露光のそれぞれに対応する光ビーム L を射出する光源、およびこの光源から射出された光ビーム L を、画像処理装置 13 から供給される画像処理後の画像データに応じて変調する AOM (音響光学変調器) 等の変調手段、変調された光ビーム L を、搬送方向と直交する方向 (主走査方向) に偏向するポリゴンミラー等の光偏向器、主走査方向に偏向された光ビーム L を露光位置 r 上の所定位置に所定のビーム径で結像させる $f\theta$ (走査) レンズ光路調整用のミラー等を有して構成される。

【0021】

また、PDP (プラズマディスプレイ) アレイ、ELD (エレクトロルミネセントディスプレイ) アレイ、LED (発光ダイオード) アレイ、LCD (液晶ディスプレイ) アレイ、DMD (デジタルマイクロミラーデバイス、登録商標) アレイおよびレーザアレイ等の搬送方向と直交する主走査方向に延在する各種の発光アレイまたは空間変調素子アレイ等を用いるデジタルの露光手段でもよい。

なお、露光ユニット 36 の露光位置 r で行う光ビーム L の主走査の幅は、シート体の幅に対応するように設定される。露光ユニット 36 の上記動作は、制御部 34 からの制御信号によって制御される。

【0022】

記録光である光ビーム L は主走査方向 (図 1 では、紙面に垂直方向) に偏向され、一方、シート体は副走査ローラ対 46、48 によって搬送されるので、画像データに応じて変調されている光ビーム L によってシート体は 2 次元的に走査露光され、画像が記録される。副走査ローラ対によって搬送される速度が 90 mm/sec 以上の場合に本発明の効果が得られる。

なお、副走査ローラ対 46、48 の代わりに、シート体を露光位置 r に保持しつつ搬送する露光ドラムと、露光位置 r を挟んで露光ドラムに当接する 2 本のニップローラとを用いる走査搬送機構を用いてもよい。少なくとも、シート体の搬送方向と直交する主走査方向に走査記録を行うことにより搬送中のシート体に画像を記録する構成であれば、その構成は、特に限定されるものではない。

【0023】

副走査受部 28 は、露光部 26 での記録中に搬送されて露光部 26 から突出するシート体の先端部を支持する複数のローラ対を備える部位であり、例えば、3 つのローラ対を有する。各ローラ対は、それぞれ駆動ローラと、この駆動ローラに対して自在に移動するニップ解除可能なニップローラとからなる。ローラ対によるシート体の搬送は、副走査ローラ対の搬送速度と同じ速度で行われる。

【0024】

露光記録中にペーパー先端および後端が駆動ローラ部を通過するタイミングにおいては、ニップローラは、駆動ローラに対して離間してシート体をニップしないよう制御される。すなわち、シート体の先端が離間状態にある露光点下流側ローラ対を通過してから露光点下流側ローラ対のニップローラが駆動ローラと接触してシート体をニップして搬送する。また、シート体の後端が露光点上流側のローラ対を通過完了する直前に、露光点上流側ローラ対のニップが解除され、露光点下流側のローラ対でのみシート体をニップして搬送する。これは、シート体の露光記録中に、ニップローラ対がニップ状態のまま、シート体の

先端または後端部がローラ部を通過することで微小な振動が発生し、シート体の露光される位置の位置ずれおよび露光ムラが発生することを防止するためである。もちろん、副走査受部 28 の動作は制御部 34 から供給される制御信号によって制御される。

【0025】

本発明において、副走査搬送速度は 90 mm/sec 以上（好ましくは 90 mm/sec 以上 300 mm/sec 以下）である必要があり、 95 mm/sec 以上 200 mm/sec 以下であることが好ましい。ラスター間隔は $500\text{ }\mu\text{ sec}$ 以下（好ましくは $500\text{ }\mu\text{ sec}$ 以下 $150\text{ }\mu\text{ sec}$ 以上）である必要があり、 $200\text{ }\mu\text{ sec}$ 以上 $450\text{ }\mu\text{ sec}$ 以下であることが好ましい。走査露光終了後発色現象を開始するまでの時間は、 12 sec 以内（好ましくは $1\text{ sec} \sim 12\text{ sec}$ ）であることが必要で、 10 sec 以内（好ましくは $1\text{ sec} \sim 10\text{ sec}$ ）であることが好ましく、 8 sec 以内（好ましくは $1\text{ sec} \sim 8\text{ sec}$ ）であることが更に好ましく、 1 sec 以上 5 sec 以内であることが最も好ましい。

【0026】

[ハロゲン化銀乳剤]

次に、本発明に関わるハロゲン化銀乳剤について説明する。

本発明のハロゲン化銀乳剤は、特定のハロゲン化銀粒子を含む。この粒子の粒子形状は特に制限はないが、実質的に $\{100\}$ 面を持つ立方体、14面体の結晶粒子（これらは粒子頂点が丸みを帯び、さらに高次の面を有していてもよい）、8面体の結晶粒子、主表面が $\{100\}$ 面または $\{111\}$ 面からなるアスペクト比 3 以上の平板状粒子からなることが好ましい。アスペクト比とは、投影面積に相当する円の直径を粒子の厚さで割った値である。特に、立方体または 14面体の結晶粒子であることが更に好ましい。

【0027】

塩化銀含有率は 90 モル% 以上である必要があり、塩化銀含有率は 95 モル% 以上が好ましく、98 モル% 以上が更に好ましい。本発明のハロゲン化銀乳剤が臭化銀含有相を有する場合、臭化銀含有率は 0.1 ~ 4 モル% である必要があり、0.5 ~ 2 モル% であることが好ましい。本発明のハロゲン化銀乳剤が沃化銀含有相を有する場合、沃化銀含有率は 0.02 ~ 1 モル% である必要があり、0.05 ~ 0.50 モル% が好ましく、0.07 ~ 0.40 モル% が更に好ましい。

本発明の特定のハロゲン化銀粒子は、臭化銀含有相と沃化銀含有相を両方有する沃臭塩化銀粒子が好ましく、特に上記のハロゲン組成の沃臭塩化銀粒子が好ましい。

【0028】

本発明のハロゲン化銀乳剤における特定のハロゲン化銀粒子は、臭化銀含有相および/または沃化銀含有相を有する。ここで、臭化銀あるいは沃化銀含有相とは周囲よりも臭化銀あるいは沃化銀の濃度が高い部位を意味する。臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相とその周囲とのハロゲン組成は連続的に変化してもよく、また急峻に変化してもよい。このような臭化銀あるいは沃化銀含有相は、粒子内のある部分で濃度がほぼ一定の幅をもった層を形成してもよく、広がりをもたない極大点であってもよい。臭化銀含有相の局所的臭化銀含有率は、3 モル% 以上であることが好ましく、5 ~ 40 モル% であることが更に好ましく、5 ~ 25 モル% であることが最も好ましい。沃化銀含有相の局所的沃化銀含有率は、0.3 モル% 以上であることが好ましく、0.5 ~ 8 モル% であることが更に好ましく、1 ~ 5 モル% であることが最も好ましい。また、このような臭化銀あるいは沃化銀含有相は、それぞれ粒子内に層状に複数個あってもよく、それぞれの臭化銀あるいは沃化銀含有率が異なってもよい。

【0029】

本発明のハロゲン化銀乳剤の臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相は、それぞれ粒子を取り囲むように層状にあることが重要である。粒子を取り囲むように層状に形成された臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相は、それぞれの相の中で粒子の周回方向に均一な濃度分布を有することがひとつの好ましい態様である。しかし、粒子を取り囲むように層状にある臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相の中は、臭化銀あるいは沃化銀濃度の極大点または極

小点が粒子の周回方向に存在し、濃度分布を有していてもよい。例えば、粒子表面近傍に粒子を取り囲むように層状に臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相を有する場合、粒子コーナーまたはエッジの臭化銀あるいは沃化銀濃度は、主表面と異なる濃度になる場合がある。また、粒子を取り囲むように層状にある臭化銀含有相と沃化銀含有相とは別に、粒子の表面の特定部に完全に孤立して存在し、粒子を取り囲んでいない臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相があってもよい。

【0030】

本発明のハロゲン化銀乳剤が臭化銀含有相を含有する場合、その臭化銀含有相は粒子の内部に臭化銀濃度極大を有するように層状に形成されていることが好ましい。また、本発明のハロゲン化銀乳剤が沃化銀含有相を含有する場合、その沃化銀含有相は粒子の表面に沃化銀濃度極大を有するように層状に形成されていることが好ましい。このような臭化銀含有相あるいは沃化銀含有相は、より少ない臭化銀あるいは沃化銀含有量で局所濃度を上げる意味から、粒子体積の3%以上30%以下の銀量で構成されていることが好ましく、3%以上15%以下の銀量で構成されていることが更に好ましい。

【0031】

本発明のハロゲン化銀乳剤は、臭化銀含有相および沃化銀含有相を両方含むことが好ましい。その場合、臭化銀含有相と沃化銀含有相は粒子の同一個所にあっても、異なる場所にあってもよいが、異なる場所にあるほうが粒子形成の制御を容易にする点で好ましい。また、臭化銀含有相に沃化銀を含有していてもよく、逆に沃化銀含有相に臭化銀を含有していてもよい。一般に、高塩化銀粒子形成中に添加する沃化物は臭化物よりも粒子表面にしみだしやすいために沃化銀含有相は粒子表面の近傍に形成されやすい。従って、臭化銀含有相と沃化銀含有相が粒子内の異なる場所にある場合、臭化銀含有相は沃化銀含有相よりも内側に形成することが好ましい。このような場合、粒子表面近傍の沃化銀含有相よりも更に外側に、別の臭化銀含有相を設けてもよい。

【0032】

写真作用を制御する臭化銀含有相と沃化銀含有相の機能を粒子内の表面近くに集約することが好ましい。そのため、臭化銀含有相と沃化銀含有相は隣接していることが好ましい。これらの点から、臭化銀含有相は内側から測って粒子体積の50%から100%の位置のいずれかに形成し、沃化銀含有相は粒子体積の85%から100%の位置のいずれかに形成することが好ましい。また、臭化銀含有相は粒子体積の70%から95%の位置のいずれかに形成し、沃化銀含有相は粒子体積の90%から100%の位置のいずれかに形成することが更に好ましい。

【0033】

本発明のハロゲン化銀乳剤が臭化銀含有相を有する場合、その臭化銀含有相の上記とは別の好ましい態様は、粒子表面から20nm以内の深さに臭化銀含有率が0.5~20モル%の領域を有するハロゲン化銀乳剤である。粒子表面から好ましくは10nm以内に臭化銀含有相を有することが好ましく、臭化銀含有率が0.5~10モル%の臭化銀含有相を有することが好ましく、0.5~5モル%の臭化銀含有相を有することが更に好ましい。この場合、臭化銀含有相は、必ずしも層状に形成されている必要はない。しかしながら、本発明の効果を一層際立たせるためには、粒子を取り囲むように層状に臭化銀含有相が形成されていることが好ましい。

【0034】

本発明のハロゲン化銀乳剤が沃化銀含有相を有する場合、その沃化銀含有相の上記とは別の好ましい態様は、粒子表面から20nm以内の深さに沃化銀含有率が0.3~10モル%の領域を有するハロゲン化銀乳剤である。粒子表面から好ましくは10nm以内に沃化銀含有相を有することが好ましく、沃化銀含有率が0.5~10モル%の沃化銀含有相を有することが好ましく、0.5~5モル%の沃化銀含有相を有することが更に好ましい。この場合、沃化銀含有相は、必ずしも層状に形成されている必要はない。しかしながら、本発明の効果を一層際立たせるためには、粒子を取り囲むように層状に沃化銀含有相が形成されていることが好ましい。

【0035】

本発明のハロゲン化銀乳剤に臭化銀あるいは沃化銀を含有させるための臭化物あるいは沃化物イオンの導入は、臭化物塩あるいは沃化物塩の溶液を単独で添加させるか、或いは銀塩溶液と高塩化物塩溶液の添加と併せて臭化物塩あるいは沃化物塩溶液を添加してもよい。後者の場合は、臭化物塩あるいは沃化物塩溶液と高塩化物塩溶液を別々に、または臭化物塩あるいは沃化物塩と高塩化物塩の混合溶液として添加してもよい。臭化物塩あるいは沃化物塩は、アルカリもしくはアルカリ土類臭化物塩あるいは沃化物塩のような溶解性塩の形で添加する。或いは米国特許第5,389,508号明細書に記載される有機分子から臭化物イオンあるいは沃化物イオンを開裂させることで導入することもできる。また別の臭化物あるいは沃化物イオン源として、微小臭化銀粒子あるいは微小沃化銀粒子を用いることもできる。

【0036】

臭化物塩あるいは沃化物塩溶液の添加は、粒子形成の一時期に集中して行ってもよく、またある一定期間かけて行ってもよい。高塩化物乳剤への沃化物イオンの導入位置は、高感度で低被りな乳剤を得る上で制限される。沃化物イオンの導入は、乳剤粒子のより内部に行くほど感度の増加が小さい。故に沃化物塩溶液の添加は、粒子体積の50%より外側が好ましく、より好ましくは70%より外側から、最も好ましくは85%より外側から行うのがよい。また沃化物塩溶液の添加は、好ましくは粒子体積の98%より内側で、最も好ましくは96%より内側で終了するのがよい。沃化物塩溶液の添加は、粒子表面から少し内側で終了することで、より高感度で低被りな乳剤を得ることができる。

一方、臭化物塩溶液の添加は、粒子体積の50%より外側が好ましく、より好ましくは70%より外側から行うのがよい。

【0037】

粒子内の深さ方向への臭化物あるいは沃化物イオン濃度の分布は、エッチング/TOF-SIMS (Time of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry) 法により、例えばPhi Evans社製TRIFTH型TOF-SIMSを用いて測定できる。TOF-SIMS法については、具体的には日本表面科学会編「表面分析技術選書二次イオン質量分析法」丸善株式会社(1999年発行)に記載されている。エッチング/TOF-SIMS法で乳剤粒子を解析すると、沃化物塩溶液の添加を粒子の内側で終了しても、粒子表面に向けて沃化物イオンがしみ出していることが分析できる。本発明の乳剤は、エッチング/TOF-SIMS法による分析で、沃化物イオンは粒子表面で濃度極大を有し、内側に向けて沃化物イオン濃度が減衰していることが好ましく、臭化物イオンは粒子内部で濃度極大を有することが好ましい。臭化銀の局所濃度は、臭化銀含有量がある程度高ければX線回折法でも測定することができる。

【0038】

本明細書において球相当径は、個々の粒子の体積と等しい体積を有する球の直径で表される。本発明の乳剤は粒子サイズ分布が単分散な粒子からなることが好ましい。本発明の全粒子の球相当径の変動係数は20%以下であることが必要で、15%以下であることがより好ましく、10%以下であることが更に好ましい。球相当径の変動係数とは、個々の粒子の球相当径の標準偏差の、球相当径の平均に対する百分率で表される。このとき、広いラチチュードを得る目的で上記の単分散乳剤を同一層にブレンドして使用することや、重層塗布することも好ましく行われる。

【0039】

イエロー色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤の球相当径は、0.7 μm 以下であることが好ましく、0.6 μm 以下であることが更に好ましく、0.5 μm 以下であることが最も好ましい。マゼンタ色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層およびシアン色素形成カプラー含有ハロゲン化銀乳剤層のハロゲン化銀乳剤の球相当径は、0.5 μm 以下であることが好ましく、0.4 μm 以下であることが更に好ましく、0.3 μm 以下であることが最も好ましい。本明細書において球相当径は、個々の粒子の体積と等しい体積を有する球の直径で表される。球相当径0.6 μm の粒子は辺長約0.

48 μm の立方体粒子に相当し、球相当径 0.5 μm の粒子は辺長約 0.40 μm の立方体粒子に相当し、球相当径 0.4 μm の粒子は辺長約 0.32 μm の立方体粒子に相当し、球相当径 0.3 μm の粒子は辺長約 0.24 μm の立方体粒子に相当する。本発明のハロゲン化銀乳剤には、本発明で定義されるハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子（即ち、特定のハロゲン化銀粒子）以外のハロゲン化銀粒子を含んでよい。しかしながら、本発明で定義されるハロゲン化銀乳剤は、全粒子の全投影面積の 50% 以上が本発明で定義されるハロゲン化銀粒子であることが必要で、80% 以上であることが好ましく、90% 以上であることが更に好ましい。

【0040】

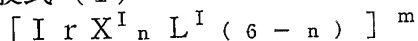
本発明のハロゲン化銀乳剤における特定のハロゲン化銀粒子が、少なくとも 2 種の異なる配位子を同一錯体中に有する Ir を中心金属とする 6 配位錯体を含有するものである場合、本発明の態様の 1 つであり、特に好ましい。該 Ir を中心金属とする 6 配位錯体としては、ハロゲン配位子および有機配位子を同一錯体中に含む Ir を中心金属とする 6 配位錯体や、ハロゲン配位子およびハロゲン以外の無機配位子を同一錯体中に含む Ir を中心金属とする 6 配位錯体がなかでも好ましい。ハロゲン配位子および有機配位子を同一錯体中に含む Ir を中心金属とする 6 配位錯体とハロゲン配位子およびハロゲン以外の無機配位子を同一錯体中に含む Ir を中心金属とする 6 配位錯体の両方を有することが更に好ましい。

【0041】

本発明で好ましく用いられる Ir を中心金属とする 6 配位錯体は、下記一般式 (I) で表される金属錯体である。

【0042】

一般式 (I)



【0043】

一般式 (I) において、 X^{I} はハロゲンイオンまたはシアン酸イオン以外の擬ハロゲンイオンを表し、 L^{I} は X^{I} とは異なる任意の配位子を表す。n は 3、4 または 5 を表し、m は 4-、3-、2-、1-、0 または 1+ を表す。

ここで、3~5 個の X^{I} は互いに同一でも異なってもよく、また L^{I} が複数存在する場合、複数の L^{I} は互いに同一でも異なってもよい。

上記において、擬ハロゲン（ハロゲノイド）イオンとは、ハロゲンイオンに似た性質を有するイオンのことであり、例えば、シアン化物イオン (CN^-)、チオシアン酸イオン (SCN^-)、セレンシアン酸イオン (SeCN^-)、テルロシアン酸イオン (TeCN^-)、アジドジチオ炭酸イオン (SCSN_3^-)、シアン酸イオン (OCN^-)、雷酸イオン (ONC^-)、アジ化物イオン (N_3^-) 等が挙げられる。

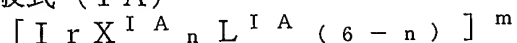
X^{I} として好ましくはフッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、シアン化物イオン、イソシアン酸イオン、チオシアン酸イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン、または、アジ化物イオンであり、中でも塩化物イオン、および臭化物イオンであることが特に好ましい。 L^{I} には特に制限はなく、無機化合物であっても有機化合物であってもよく、電荷を持っていたりも無電荷であってもよいが、無電荷の無機化合物または有機化合物であることが好ましい。

【0044】

一般式 (I) で表される金属錯体の中でも、下記一般式 (IA) で表される金属錯体が好ましい。

【0045】

一般式 (IA)



【0046】

一般式 (IA) において、 X^{IA} はハロゲンイオンまたはシアン酸イオン以外の擬ハロゲンイオンを表し、 L^{IA} は X^{IA} とは異なる任意の無機配位子を表す。n は 3、4 または 5 を表し、m は 4-、3-、2-、1-、0 または 1+ を表す。

は5を表し、mは4-、3-、2-、1-、0または1+を表す。

なお、 X^{IA} は一般式(I)の X^I と同義であり、好ましい範囲も同じである。 L^{IA} として好ましくは水、OCN、アンモニア、ホスフィン、カルボニルであり、特に水であることが好ましい。

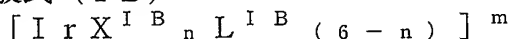
ここで、3~5個の X^{IA} は互いに同一でも異なってもよく、また L^{IA} が複数存在する場合、複数の L^{IA} は互いに同一でも異なってもよい。

【0047】

一般式(I)で表される金属錯体の中でも、下記一般式(IB)で表される金属錯体が更に好ましい。

【0048】

一般式(IB)



【0049】

一般式(IB)において、 X^{IB} はハロゲンイオンまたはシアヌ酸イオン以外の擬ハロゲンイオンを表し、 L^{IB} は鎖式または環式の炭化水素を母体構造とするか、またはその母体構造の一部の炭素または水素原子が他の原子または原子団に置き換えられた配位子を表す。nは3、4または5を表し、mは4-、3-、2-、1-、0または1+を表す。

なお、 X^{IB} は一般式(I)の X^I と同義であり、好ましい範囲も同じである。 L^{IB} は鎖式または環式の炭化水素を母体構造とするか、またはその母体構造の一部の炭素または水素原子が他の原子または原子団に置き換えられた配位子を表すが、シアヌ化物イオンは含めない。 L^{IB} は複素環化合物が好ましい。より好ましくは5員環化合物を配位子とする錯体であり、5員環化合物の中でも少なくとも1の窒素原子と少なくとも1つの硫黄原子を5員環骨格の中に含有する化合物であることがさらに好ましい。

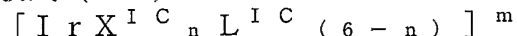
ここで、3~5個の X^{IB} は互いに同一でも異なってもよく、また L^{IB} が複数存在する場合、複数の L^{IB} は互いに同一でも異なってもよい。

【0050】

一般式(IB)で表される金属錯体の中でも、下記一般式(IC)で表される金属錯体が更に好ましい。

【0051】

一般式(IC)



【0052】

一般式(IC)において、 X^{IC} はハロゲンイオンまたはシアヌ酸イオン以外の擬ハロゲンイオンを表し、 L^{IC} は5員環配位子あり、かつ該環骨格中に少なくとも1つの窒素原子と少なくとも1つの硫黄原子を含有する配位子である。該環骨格中の炭素原子上に任意の置換基を持ってよい。nは3、4または5を表し、mは4-、3-、2-、1-、0または1+を表す。

なお、 X^{IC} は一般式(I)の X^I と同義であり、好ましい範囲も同じである。 L^{IC} 中の環骨格中の炭素原子上の置換基としては、n-プロピル基より小さな体積を持つ置換基であることが好ましい。置換基としてメチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、シアノ基、イソシアノ基、シアナト基、イソシアナト基、チオシアナト基、イソチオシアナト基、ホルミル基、チオホルミル基、ヒドロキシ基、メルカプト基、アミノ基、ヒドラジノ基、アジド基、ニトロ基、ニトロソ基、ヒドロキシアミノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基が好ましい。

ここで、3~5個の X^{IC} は互いに同一でも異なってもよく、また L^{IC} が複数存在する場合、複数の L^{IC} は互いに同一でも異なってもよい。

【0053】

以下に一般式(I)で表される金属錯体の好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0054】

$[\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$
 $[\text{IrCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{-}$
 $[\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{-}$
 $[\text{IrCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^0$
 $[\text{IrCl}_5(\text{OH})]^{3-}$
 $[\text{IrCl}_4(\text{OH})_2]^{2-}$
 $[\text{IrCl}_5(\text{OH})]^{2-}$
 $[\text{IrCl}_4(\text{OH})_2]^{2-}$
 $[\text{IrCl}_5(\text{O})]^{4-}$
 $[\text{IrCl}_4(\text{O})_2]^{5-}$
 $[\text{IrCl}_5(\text{O})]^{3-}$
 $[\text{IrCl}_4(\text{O})_2]^{4-}$
 $[\text{IrBr}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$
 $[\text{IrBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{-}$
 $[\text{IrBr}_5(\text{H}_2\text{O})]^{-}$
 $[\text{IrBr}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^0$
 $[\text{IrBr}_5(\text{OH})]^{3-}$
 $[\text{IrBr}_4(\text{OH})_2]^{2-}$
 $[\text{IrBr}_5(\text{OH})]^{2-}$
 $[\text{IrBr}_4(\text{OH})_2]^{2-}$
 $[\text{IrBr}_5(\text{O})]^{4-}$
 $[\text{IrBr}_4(\text{O})_2]^{5-}$
 $[\text{IrBr}_5(\text{O})]^{3-}$
 $[\text{IrBr}_4(\text{O})_2]^{4-}$
 $[\text{IrCl}_5(\text{OCN})]^{3-}$
 $[\text{IrBr}_5(\text{OCN})]^{3-}$
 $[\text{IrCl}_5(\text{thiazole})]^{2-}$
 $[\text{IrCl}_4(\text{thiazole})_2]^{-}$
 $[\text{IrCl}_3(\text{thiazole})_3]^0$
 $[\text{IrBr}_5(\text{thiazole})]^{2-}$
 $[\text{IrBr}_4(\text{thiazole})_2]^{-}$
 $[\text{IrBr}_3(\text{thiazole})_3]^0$
 $[\text{IrCl}_5(5\text{-methylthiazole})]^{2-}$
 $[\text{IrCl}_4(5\text{-methylthiazole})_2]^{-}$
 $[\text{IrBr}_5(5\text{-methylthiazole})]^{2-}$
 $[\text{IrBr}_4(5\text{-methylthiazole})_2]^{-}$

【 0 0 5 5 】

本発明のハロゲン化銀乳剤における特定のハロゲン化銀粒子は、6個全てのリガンドが Cl、Br または I からなる Ir を中心金属とする 6 配位錯体を有することが更に好ましい。この場合、6 配位錯体中に Cl、Br または I が混在していてもよい。Cl、Br または I をリガンドとして有する Ir を中心金属とする 6 配位錯体は、臭化銀含有相に含まれることが、高照度露光で硬調な階調を得るために特に好ましい。

以下に、6 個全てのリガンドが Cl、Br または I からなる Ir を中心金属とする 6 配位錯体の具体例を挙げるが、本発明におけるイリジウムはこれらに限定されない。

$[\text{IrCl}_6]^{2-}$
 $[\text{IrCl}_6]^{3-}$
 $[\text{IrBr}_6]^{2-}$
 $[\text{IrBr}_6]^{3-}$
 $[\text{IrI}_6]^{3-}$

【 0 0 5 6 】

以上に挙げた金属錯体は陰イオンであり、陽イオンと塩を形成した時にはその対陽イオンとして水に溶解しやすいものが好ましい。具体的には、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオンおよびリチウムイオン等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオンが好ましい。これらの金属錯体は、水のほかに水と混合し得る適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等）との混合溶媒に溶かして使うことができる。これらのイリジウム錯体は、粒子形成中に銀 1 モル当たり 1×10^{-10} モルから 1×10^{-3} モル添加することが好ましく、 1×10^{-8} モルから 1×10^{-5} モル添加することが最も好ましい。

【0057】

本発明において上記のイリジウム錯体は、ハロゲン化銀粒子形成時に反応溶液中に直接添加するか、ハロゲン化銀粒子を形成するためのハロゲン化物水溶液中、あるいはそれ以外の溶液中に添加し、粒子形成反応溶液に添加することにより、ハロゲン化銀粒子内に組み込むのが好ましい。また、あらかじめイリジウム錯体を粒子内に組み込んだ微粒子で物理熟成してハロゲン化銀粒子に組み込むことも好ましい。さらにこれらの方法を組み合わせるハロゲン化銀粒子内へ含有させることもできる。

【0058】

これらの錯体をハロゲン化銀粒子に組み込む場合、粒子内部に均一に存在させることも行われるが、特開平 4-208936 号、特開平 2-125245 号、特開平 3-188437 号各公報に開示されている様に、粒子表面層のみに存在させることも好ましく、粒子内部のみに錯体を存在させ粒子表面には錯体を含有しない層を付加することも好ましい。また、米国特許第 5,252,451 号および同第 5,256,530 号明細書に開示されているように、錯体を粒子内に組み込んだ微粒子で物理熟成して粒子表面相を改質することも好ましい。さらに、これらの方法を組み合わせることもでき、複数種の錯体を 1 つのハロゲン化銀粒子内に組み込んでもよい。上記の錯体を含有させる位置のハロゲン組成には特に制限はないが、6 個全てのリガンドが C l、B r または I からなる I r を中心金属とする 6 配位錯体は、臭化銀濃度極大部に含有させることが好ましい。

【0059】

本発明においては、イリジウム以外に他の金属イオンをハロゲン化銀粒子の内部及び／または表面にドーピングすることができる。用いる金属イオンとしては遷移金属イオンが好ましく、なかでも、鉄、ルテニウム、オスミウム、またはロジウムであることが好ましい。さらにこれらの金属イオンは配位子を伴い 6 配位八面体型錯体として用いることがより好ましい。無機化合物を配位子として用いる場合には、シアン化物イオン、ハロゲン化物イオン、チオシアン、水酸化物イオン、過酸化物イオン、アジ化物イオン、亜硝酸イオン、水、アンモニア、ニトロシルイオン、または、チオニトロシルイオンを用いることが好ましく、上記の鉄、ルテニウム、オスミウム、鉛、カドミウム、または、亜鉛のいずれの金属イオンに配位させて用いることも好ましく、複数種の配位子を 1 つの錯体分子中に用いることも好ましい。

【0060】

また、配位子として有機化合物を用いることも出来、好ましい有機化合物としては主鎖の炭素数が 5 以下の鎖状化合物および／または 5 員環あるいは 6 員環の複素環化合物を挙げることが出来る。さらに好ましい有機化合物は分子内に窒素原子、リン原子、酸素原子、または、硫黄原子を金属への配位原子として有する化合物であり、特に好ましくはフラン、チオフェン、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、フラザン、ピラン、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジンであり、さらにこれらの化合物を基本骨格としそれらに置換基を導入した化合物もまた好ましい。

【0061】

金属イオンと配位子の組み合わせとして好ましくは、鉄イオン及びルテニウムイオンとシアン化物イオンの組み合わせである。本発明においては、イリジウムとこれらの化合物

を併用することが好ましい。これらの化合物においてシアン化物イオンは、中心金属である鉄またはルテニウムへの配位数のうち過半数を占めることが好ましく、残りの配位部位はチオシアン、アンモニア、水、ニトロシルイオン、ジメチルスルホキシド、ピリジン、ピラジン、または、4,4'-ビピリジンで占められることが好ましい。最も好ましくは中心金属の6つの配位部位が全てシアン化物イオンで占められ、ヘキサシアノ鉄錯体またはヘキサシアノルテニウム錯体を形成することである。これらシアン化物イオンを配位子とする錯体は、粒子形成中に銀1モル当たり 1×10^{-8} モルから 1×10^{-2} モル添加することが好ましく、 1×10^{-6} モルから 5×10^{-4} モル添加することが最も好ましい。ルテニウムおよびオスミウムを中心金属とした場合にはニトロシルイオン、チオニトロシルイオン、または水分子と塩化物イオンとを配位子として共に用いることも好ましい。より好ましくはペンタクロロニトロシル錯体、ペンタクロロチオニトロシル錯体、または、ペンタクロロアクア錯体を形成することであり、ヘキサクロロ錯体を形成することも好ましい。これらの錯体は、粒子形成中に銀1モル当たり 1×10^{-10} モルから 1×10^{-6} モル添加することが好ましく、より好ましくは 1×10^{-9} モルから 1×10^{-6} モル添加することである。

【0062】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、通常化学増感される。化学増感として金増感を行うことが好ましい。好ましい増感剤および増感方法は、特開 2 0 0 3 - 2 9 5 3 7 5 号公報の第 1 4 欄 7 行から第 2 8 欄 4 0 行に記載されている。

【0063】

本発明において、セレン金増感、硫黄金増感等のカルコゲン金増感を施すには、米国特許第 6, 6 3 8, 7 0 5 B 1 号明細書に記載のカルコゲン金アニオンを放出する増感剤を用いることが最も好ましい。好ましい化合物は、該特許の具体例として記載されており、本発明の明細書の一部として好ましく取り込まれる。

【0064】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のかぶりを防止する、あるいは写真性能を安定化させる目的で種々の化合物あるいはそれ等の前駆体を添加することができる。これらの化合物の具体例は、特開昭 6 2 - 2 1 5 2 7 2 号公報の第 3 9 頁～第 7 2 頁に記載のものが好ましく用いられる。更に E P 0 4 4 7 6 4 7 号公報に記載された 5-アリールアミノ-1, 2, 3, 4-チアトリアゾール化合物（該アリール残基には少なくとも一つの電子吸引性基を持つ）も好ましく用いられる。

【0065】

また、本発明において、ハロゲン化銀乳剤の保存性を高めるため、特開平 1 1 - 1 0 9 5 7 6 号公報に記載のヒドロキサム酸誘導体、特開平 1 1 - 3 2 7 0 9 4 号公報に記載のカルボニル基に隣接して、両端がアミノ基若しくはヒドロキシル基が置換した二重結合を有す環状ケトン類（特に一般式（S 1）で表されるもので、段落番号 0 0 3 6 ～ 0 0 7 1 は本願の明細書に取り込むことができる。）、特開平 1 1 - 1 4 3 0 1 1 号公報に記載のスルホ置換のカテコールやヒドロキノン類（例えば、4, 5-ジヒドロキシ-1, 3-ベンゼンジスルホン酸、2, 5-ジヒドロキシ-1, 4-ベンゼンジスルホン酸、3, 4-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、2, 3-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、2, 5-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸、3, 4, 5-トリヒドロキシベンゼンスルホン酸及びこれらの塩など）、米国特許第 5, 5 5 6, 7 4 1 号明細書の一般式（A）で表されるヒドロキシルアミン類（米国特許第 5, 5 5 6, 7 4 1 号明細書の第 4 欄の第 5 6 行～第 1 1 欄の第 2 2 行の記載は本願においても好ましく適用され、本願の明細書の一部として取り込まれる）、特開平 1 1 - 1 0 2 0 4 5 号公報の一般式（I）～（I I I）で表される水溶性還元剤は、本発明においても好ましく使用される。

【0066】

また、本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤には、所望の光波長域に感光性を示す、いわゆる分光感度を付与する目的で、分光増感色素を含有させることができる。青、緑、赤

領域の分光増感に用いられる分光増感色素としては、例えば、F. M. Harmer 著 Heterocyclic compounds—Cyanine dyes and related compounds (John Wiley & Sons [New York, London] 社刊 1964 年) に記載されているものを挙げることができる。具体的な化合物の例ならびに分光増感法は、前出の特開昭 62-215272 号公報の第 22 頁右上欄～第 38 頁に記載のものが好ましく用いられる。また、特に塩化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤粒子の赤感光性分光増感色素としては特開平 3-123340 号公報に記載された分光増感色素が安定性、吸着の強さ、露光の温度依存性等の観点から非常に好ましい。

【0067】

これらの分光増感色素の添加量は場合に応じて広範囲にわたり、ハロゲン化銀 1 モル当り、 0.5×10^{-6} モル～ 1.0×10^{-2} モルの範囲が好ましい。更に好ましくは、 1.0×10^{-6} モル～ 5.0×10^{-3} モルの範囲である。

【0068】

[ハロゲン化銀カラー写真感光材料]

次に、本発明に関わるハロゲン化銀カラー写真感光材料について説明する。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料の構成は、上述のように、支持体上に、イエロー発色青感光性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色緑感光性ハロゲン化銀乳剤層、シアン発色赤感光性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層ずつを有する。イエロー発色青感光性ハロゲン化銀乳剤層はイエロー色素形成カプラーを含有するイエロー発色層として、マゼンタ発色緑感光性ハロゲン化銀乳剤層はマゼンタ色素形成カプラーを含有するマゼンタ発色層、シアン発色赤感光性ハロゲン化銀乳剤層は前記シアン色素形成カプラーを含有するシアン発色層として機能する。イエロー発色層、マゼンタ発色層及びシアン発色層に各々含有されるハロゲン化銀乳剤は、相互に異なる波長領域の光（例えば、青色領域、緑色領域及び赤色領域の光）に対して、感光性を有している。

【0069】

本発明の感光材料には、従来公知の写真用素材や添加剤を使用できる。

例えば、写真用支持体としては、透過型支持体や反射型支持体を用いることができる。透過型支持体としては、セルロースナイトレートフィルムやポリエチレンテレフタレートなどの透明フィルム、更には、2, 6-ナフタレンジカルボン酸 (NDCA) とエチレングリコール (EG) とのポリエステルや NDCA とテレフタル酸と EG とのポリエステル等に磁性層などの情報記録層を設けたものが好ましく用いられる。本発明においては、反射型支持体（又は反射支持体とも称す）が好ましく、反射型支持体としては、特に複数のポリエチレン層やポリエステル層でラミネートされ、このような耐水性樹脂層（ラミネート層）の少なくとも一層に酸化チタン等の白色顔料を含有する反射支持体が好ましい。

【0070】

本発明においてさらに好ましい反射支持体としては、ハロゲン化銀乳剤層を設ける側の紙基体上に微小空孔を有するポリオレフィン層を有しているものが挙げられる。ポリオレフィン層は多層から成っていてもよく、その場合、好ましくはハロゲン化銀乳剤層側のゼラチン層に隣接するポリオレフィン層は微小空孔を有さず（例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン）、紙基体上に近い側に微小空孔を有するポリオレフィン（例えばポリプロピレン、ポリエチレン）から成るものがより好ましい。紙基体及び写真構成層の間に位置するこれら多層若しくは一層のポリオレフィン層の密度は $0.40 \sim 1.0 \text{ g/ml}$ であることが好ましく、 $0.50 \sim 0.70 \text{ g/ml}$ がより好ましい。また、紙基体及び写真構成層の間に位置するこれら多層若しくは一層のポリオレフィン層の厚さは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、 $15 \sim 70 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。また、ポリオレフィン層と紙基体の厚さの比は $0.05 \sim 0.2$ が好ましく、 $0.1 \sim 0.15$ がさらに好ましい。

【0071】

また、上記紙基体の写真構成層とは逆側（裏面）にポリオレフィン層を設けることも、反射支持体の剛性を高める点から好ましく、この場合、裏面のポリオレフィン層は表面が

艶消しされたポリエチレン又はポリプロピレンが好ましく、ポリプロピレンがより好ましい。裏面のポリオレフィン層は $5\sim 50\mu\text{m}$ が好ましく、 $10\sim 30\mu\text{m}$ がより好ましく、さらに密度が $0.7\sim 1.1\text{g}/\text{ml}$ であることが好ましい。本発明における反射支持体において、紙基体上に設けるポリオレフィン層に関する好ましい態様については、特開平10-333277号公報、同10-333278号公報、同11-52513号公報、同11-65024号公報、EP0880065号明細書、及びEP0880066号明細書に記載されている例が挙げられる。

【0072】

更に前記の耐水性樹脂層中には蛍光増白剤を含有するのが好ましい。また、前記蛍光増白剤を分散含有する親水性コロイド層を、別途形成してもよい。前記蛍光増白剤として、好ましくは、ベンゾオキサゾール系、クマリン系、ピラゾリン系を用いることができ、更に好ましくは、ベンゾオキサゾリルナフタレン系及びベンゾオキサゾリルスチルベン系の蛍光増白剤である。使用量は、特に限定されていないが、好ましくは $1\sim 100\text{mg}/\text{m}^2$ である。耐水性樹脂に混合する場合の混合比は、好ましくは樹脂に対して $0.0005\sim 3$ 質量%であり、更に好ましくは $0.001\sim 0.5$ 質量%である。

【0073】

反射型支持体としては、透過型支持体、又は上記のような反射型支持体上に、白色顔料を含有する親水性コロイド層を塗設したのもでもよい。また、反射型支持体は、鏡面反射性又は第2種拡散反射性の金属表面をもつ支持体であってもよい。

【0074】

また、本発明の感光材料に用いられる支持体としては、ディスプレイ用に白色ポリエステル系支持体又は白色顔料を含む層がハロゲン化銀乳剤層を有する側の支持体上に設けられた支持体を用いてもよい。更に鮮鋭性を改良するために、アンチハレーション層を支持体のハロゲン化銀乳剤層塗布側又は裏面に塗設するのが好ましい。特に反射光でも透過光でもディスプレイが観賞できるように、支持体の透過濃度を $0.35\sim 0.8$ の範囲に設定するのが好ましい。

【0075】

本発明の感光材料には、画像のシャープネス等を向上させる目的で親水性コロイド層に、欧州特許EP0,337,490A2号明細書の第27～76頁に記載の、処理により脱色可能な染料（中でもオキソノール系染料）を感光材料の 680nm に於ける光学反射濃度が 0.70 以上になるように添加したり、支持体の耐水性樹脂層中に2～4価のアルコール類（例えばトリメチロールエタン）等で表面処理された酸化チタンを 12 質量%以上（より好ましくは 14 質量%以上）含有させるのが好ましい。

【0076】

本発明の感光材料には、イラジエーションやハレーションを防止したり、セーフライト安全性等を向上させる目的で親水性コロイド層に、欧州特許EP0337490A2号明細書の第27～76頁に記載の、処理により脱色可能な染料（中でもオキソノール染料、シアニン染料）を添加することが好ましい。さらに、欧州特許EP0819977号明細書に記載の染料も本発明に好ましく添加される。これらの水溶性染料の中には使用量を増やすと色分離やセーフライト安全性を悪化するものもある。色分離を悪化させないで利用できる染料としては、特開平5-127324号公報、同5-127325号公報、同5-216185号公報に記載された水溶性染料が好ましい。

【0077】

本発明においては、水溶性染料の代わり、あるいは水溶性染料と併用しての処理で脱色可能な着色層が用いられる。用いられる処理で脱色可能な着色層は、乳剤層に直かに接してもよく、ゼラチンやハイドロキノンなどの処理混色防止剤を含む中間層を介して接するように配置されていてもよい。この着色層は、着色された色と同種の原色に発色する乳剤層の下層（支持体側）に設置されることが好ましい。各原色毎に対応する着色層を全て個々に設置することも、このうちに一部のみを任意に選んで設置することも可能である。また複数の原色域に対応する着色を行った着色層を設置することも可能である。着色層の光

学反射濃度は、露光に使用する波長域（通常のプリンター露光においては400nm～700nmの可視光領域、走査露光の場合には使用する走査露光光源の波長）において最も光学濃度の高い波長における光学濃度値が0.2以上3.0以下であることが好ましい。さらに好ましくは0.5以上2.5以下、特に0.8以上2.0以下が好ましい。

【0078】

着色層を形成するためには、従来公知の方法が適用できる。例えば、特開平2-282244号公報の3頁右上欄から8頁に記載された染料や、特開平3-7931号公報の3頁右上欄から11頁左下欄に記載された染料のように固体微粒子分散体の状態で親水性コロイド層に含有させる方法、アニオン性色素をカチオンポリマーに媒染する方法、色素をハロゲン化銀等の微粒子に吸着させて層中に固定する方法、特開平1-239544号公報に記載されているようなコロイド銀を使用する方法などである。色素の微粉末を固体状態で分散する方法としては、例えば、少なくともpH6以下では実質的に水不溶性であるが、少なくともpH8以上では実質的に水溶性である微粉末染料を含有させる方法が特開平2-308244号公報の第4～13頁に記載されている。また、例えば、アニオン性色素をカチオンポリマーに媒染する方法としては、特開平2-84637号公報の第18～26頁に記載されている。光吸収剤としてのコロイド銀の調製法については米国特許第2,688,601号明細書、同3,459,563号明細書に示されている。これらの方法のなかで微粉末染料を含有させる方法、コロイド銀を使用する方法などが好ましい。

【0079】

本発明の感光材料は、カラーネガフィルム、カラーポジフィルム、カラー反転フィルム、カラー反転印画紙、カラー印画紙ディスプレイ感光材料、デジタルカラープルーフ、映画用カラーポジ、映画用カラーネガ等に用いられるが、中でも、ディスプレイ感光材料、デジタルカラープルーフ、映画用カラーポジ、カラー反転印画紙、カラー印画紙が好ましく、特にカラー印画紙として用いるのが好ましい。カラー印画紙は、上述のように、イエロー発色青感光性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色緑感光性ハロゲン化銀乳剤層及びシアン発色赤感光性ハロゲン化銀乳剤層をそれぞれ少なくとも1層ずつ有してなることが好ましく、一般には、これらのハロゲン化銀乳剤層は支持体から近い順にイエロー発色青感光性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色緑感光性ハロゲン化銀乳剤層、シアン発色赤感光性ハロゲン化銀乳剤層である。

【0080】

しかしながら、これとは異なった層構成を取っても構わない。

青感光性ハロゲン化銀乳剤層は支持体上のいずれの位置に配置されても構わないが、該青感光性ハロゲン化銀乳剤層にハロゲン化銀平板粒子を含有する場合は、緑感光性ハロゲン化銀乳剤層又は赤感光性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも一層よりも支持体から離れた位置に塗設されていることが好ましい。また、発色現像促進、脱銀促進、増感色素による残色の低減の観点からは、青感光性ハロゲン化銀乳剤層は他のハロゲン化銀乳剤層より、支持体から最も離れた位置に塗設されていることが好ましい。更に、Blix退色の低減の観点からは、赤感光性ハロゲン化銀乳剤層は他のハロゲン化銀乳剤層の中央の層が好ましく、光退色の低減の観点からは赤感光性ハロゲン化銀乳剤層は最下層が好ましい。また、イエロー、マゼンタ及びシアンのそれぞれの発色層は2層又は3層からなってもよい。例えば、特開平4-75055号公報、同9-114035号公報、同10-246940号公報、米国特許第5,576,159号明細書等に記載のように、ハロゲン化銀乳剤を含有しないカップラー層をハロゲン化銀乳剤層に隣接して設け、発色層とすることも好ましい。

【0081】

本発明において適用されるハロゲン化銀乳剤やその他の素材（添加剤など）及び写真構成層（層配置など）、並びにこの感光材料を処理するために適用される処理法や処理用添加剤としては、特開昭62-215272号公報、特開平2-33144号公報、欧州特許EP0,355,660A2号明細書に記載されているもの、特に欧州特許EP0,355,660A2号明細書に記載されているものが好ましく用いられる。更には、特開平

5 - 3 4 8 8 9 号公報、同 4 - 3 5 9 2 4 9 号公報、同 4 - 3 1 3 7 5 3 号公報、同 4 - 2 7 0 3 4 4 号公報、同 5 - 6 6 5 2 7 号公報、同 4 - 3 4 5 4 8 号公報、同 4 - 1 4 5 4 3 3 号公報、同 2 - 8 5 4 号公報、同 1 - 1 5 8 4 3 1 号公報、同 2 - 9 0 1 4 5 号公報、同 3 - 1 9 4 5 3 9 号公報、同 2 - 9 3 6 4 1 号公報、欧州特許公開第 0 5 2 0 4 5 7 A 2 号明細書等に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料やその処理方法も好ましい。

【 0 0 8 2 】

特に、本発明においては、前記の反射型支持体やハロゲン化銀乳剤、更にはハロゲン化銀粒子中にドーブされる異種金属イオン種、ハロゲン化銀乳剤の保存安定剤又はカブリ防止剤、化学増感法（増感剤）、分光増感法（分光増感剤）、シアン、マゼンタ、イエローカプラー及びその乳化分散法、色像保存性改良剤（ステイン防止剤や褪色防止剤）、染料（着色層）、ゼラチン種、感光材料の層構成や感光材料の被膜 pH などについては、下記表 1 に示す特許の各箇所に記載のものが特に好ましく適用できる。

【 0 0 8 3 】

【表1】

要素	特開平7-104448号	特開平7-77775号	特開平7-301895号
反射型支持体	第7欄12行目～ 12欄19行目	第35欄43行目～ 44欄1行目	第5欄40行目～ 9欄26行目
ハロゲン化銀乳剤	第72欄29行目～ 74欄18行目	第44欄36行目～ 46欄29行目	第77欄48行目～ 80欄28行目
異種金属イオン種	第74欄19行目～ 同欄44行目	第46欄30行目～ 47欄5行目	第80欄29行目～ 81欄6行目
保存安定剤または カブリ防止剤	第75欄9行目～ 同欄18行目	第47欄20行目～ 同欄29行目	第18欄11行目～ 31欄37行目 (特にメルカプトヘテロ環 化合物)
化学増感法 (化学増感剤)	第74欄45行目～ 75欄6行目	第47欄7行目～ 同欄17行目	第81欄9行目～ 同欄17行目
分光増感法 (分光増感剤)	第75欄19行目～ 78欄45行目	第47欄30行目～ 49欄6行目	第81欄21行目～ 82欄48行目
シアンカプラー	第12欄20行目～ 39欄49行目	第62欄50行目～ 第63欄16行目	第88欄49行目～ 89欄16行目
イエローカプラー	第87欄40行目～ 88欄3行目	第63欄17行目～ 同欄30行目	第89欄17行目～ 同欄30行目
マゼンタカプラー	第88欄4行目～ 同欄13行目	第63欄3行目～ 64欄11行目	第31欄34行目～ 77欄44行目と 第88欄32行目～ 同欄46行目
カプラーの 乳化分散法	第71欄3行目～ 72欄11行目	第61欄36行目～ 同欄49行目	第87欄35行目～ 同欄48行目
色像保存性改良剤 (ステイン防止剤)	第39欄50行目～ 70欄9行目	第61欄50行目～ 62欄49行目	第87欄49行目～ 88欄48行目
褪色防止剤	第70欄10行目～ 71欄2行目		
染料(着色剤)	第77欄42行目～ 78欄41行目	第7欄14行目～ 19欄42行目と 第50欄3行目～ 51欄14行目	第9欄27行目～ 18欄10行目
ゼラチン種	第78欄42行目～ 同欄48行目	第51欄15行目～ 同欄20行目	第83欄13行目～ 同欄19行目
感材の層構成	第39欄11行目～ 同欄26行目	第44欄2行目～ 同欄35行目	第31欄38行目～ 32欄33行目
感材の被膜pH	第72欄12行目～ 同欄28行目		
走査露光	第76欄6行目～ 77欄41行目	第49欄7行目～ 50欄2行目	第82欄49行目～ 83欄12行目
現像液中の保恒剤	第88欄19行目～ 89欄22行目		

【0084】

本発明において用いられるシアン、マゼンタ及びイエローカプラーとしては、その他、

出証特2005-3018158

特開昭62-215272号公報の第91頁右上欄4行目～121頁左上欄6行目、特開平2-33144号公報の第3頁右上欄14行目～18頁左上欄末行目と第30頁右上欄6行目～35頁右下欄11行目やEP0355, 660A2号明細書の第4頁15行目～27行目、5頁30行目～28頁末行目、45頁29行目～31行目、47頁23行目～63頁50行目に記載のカプラーも有用である。

また、本発明はWO98/33760号明細書の一般式(II)及び(III)、特開平10-221825号公報の一般式(D)で表される化合物を添加してもよく、好ましい。

【0085】

本発明に使用可能なシアン色素形成カプラー（単に、「シアンカプラー」という場合がある）としては、ピロロトリアゾール系カプラーが好ましく用いられ、特開平5-313324号公報の一般式(I)又は(II)で表されるカプラー及び特開平6-347960号公報の一般式(I)で表されるカプラー並びにこれらの特許に記載されている例示カプラーが特に好ましい。また、フェノール系、ナフトール系のシアンカプラーも好ましく、例えば、特開平10-333297号公報に記載の一般式(ADF)で表されるシアンカプラーが好ましい。上記以外のシアンカプラーとしては、欧州特許EP0488248号明細書及びEP0491197A1号明細書に記載のピロロアゾール型シアンカプラー、米国特許第5,888,716号明細書に記載の2,5-ジアシルアミノフェノールカプラー、米国特許第4,873,183号明細書、同第4,916,051号明細書に記載の6位に電子吸引性基、水素結合基を有するピラゾロアゾール型シアンカプラー、特に、特開平8-171185号公報、同8-311360号公報、同8-339060号公報に記載の6位にカルバモイル基を有するピラゾロアゾール型シアンカプラーも好ましい。

【0086】

また、特開平2-33144号公報に記載のジフェニルイミダゾール系シアンカプラーの他に、欧州特許EP0333185A2号明細書に記載の3-ヒドロキシピリジン系シアンカプラー（中でも具体例として列挙されたカプラー(42)の4当量カプラーに塩素離脱基をもたせて2当量化したものや、カプラー(6)や(9)が特に好ましい）や特開昭64-32260号公報に記載された環状活性メチレン系シアンカプラー（中でも具体例として列挙されたカプラー例3、8、34が特に好ましい）、欧州特許EP0456226A1号明細書に記載のピロロピラゾール型シアンカプラー、欧州特許EP0484909号明細書に記載のピロロイミダゾール型シアンカプラーを使用することもできる。

【0087】

なお、これらのシアンカプラーのうち、特開平11-282138号公報に記載の一般式(I)で表されるピロロアゾール系シアンカプラーが特に好ましく、該特許の段落番号0012～0059の記載は例示シアンカプラー(1)～(47)を含め、本願にそのまま適用され、本願の明細書の一部として好ましく取り込まれる。

【0088】

本発明に用いられるマゼンタ色素形成カプラー（単に、「マゼンタカプラー」という場合がある）としては、前記の表の公知文献に記載されたような5-ピラズロン系マゼンタカプラーやピラゾロアゾール系マゼンタカプラーが用いられるが、中でも色相や画像安定性、発色性等の点で特開昭61-65245号公報に記載されたような2級又は3級アルキル基がピラゾロトリアゾール環の2、3又は6位に直結したピラゾロトリアゾールカプラー、特開昭61-65246号公報に記載されたような分子内にスルホンアミド基を含んだピラゾロアゾールカプラー、特開昭61-147254号公報に記載されたようなアルコキシフェニルスルホンアミドバラスト基を持つピラゾロアゾールカプラーや欧州特許第226,849A号明細書や同第294,785A号明細書に記載されたような6位にアルコキシ基やアリーールオキシ基をもつピラゾロアゾールカプラーの使用が好ましい。特に、マゼンタカプラーとしては特開平8-122984号公報に記載の一般式(M-I)で表されるピラゾロアゾールカプラーが好ましく、該特許公報の段落番号0009～00

26はそのまま本願に適用され、本願の明細書の一部として取り込まれる。これに加えて、欧州特許第854384号明細書、同第884640号明細書に記載の3位と6位の両方に立体障害基を有するピラゾロアゾールカプラーも好ましく用いられる。

【0089】

また、イエロー色素形成カプラー（単に、「イエローカプラー」という場合がある）としては、前記表中に記載の化合物の他に、欧州特許EP0447969A1号明細書に記載のアシル基に3～5員の環状構造を有するアシルアセトアミド型イエローカプラー、欧州特許EP0482552A1号明細書に記載の環状構造を有するマロンジアニリド型イエローカプラー、欧州公開特許第953870A1号明細書、同第953871A1号明細書、同第953872A1号明細書、同第953873A1号明細書、同第953874A1号明細書、同第953875A1号明細書等に記載のピロール-2又は3-イル若しくはインドール-2又は3-イルカルボニル酢酸アニリド系カプラー、米国特許第5,118,599号明細書に記載されたジオキサン構造を有するアシルアセトアミド型イエローカプラーまたは特開2003-173007号公報に記載のアシル基にヘテロ環が置換したアセトアニリド型イエローカプラーが好ましく用いられる。

【0090】

その中でも、アシル基が1-アルキルシクロプロパン-1-カルボニル基であるアシルアセトアミド型イエローカプラー、アニリドの一方がインドリン環を構成するマロンジアニリド型イエローカプラー、またはアシル基にヘテロ環が置換したアセトアニリド型イエローカプラーの使用が好ましい。これらのカプラーは、単独あるいは併用することができる。が好ましく用いられる。その中でも、アシル基が1-アルキルシクロプロパン-1-カルボニル基であるアシルアセトアミド型イエローカプラー、アニリドの一方がインドリン環を構成するマロンジアニリド型イエローカプラー、またはアシル基にヘテロ環が置換したアセトアニリド型イエローカプラーの使用が好ましい。これらのカプラーは、単独あるいは併用することができる。

【0091】

本発明に使用するカプラーは、前出表中記載の高沸点有機溶媒の存在下で（又は不存在下で）ローダブルラテックスポリマー（例えば米国特許第4,203,716号明細書）に含浸させて、又は水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーとともに溶かして親水性コロイド水溶液に乳化分散させることが好ましい。好ましく用いることのできる水不溶性かつ有機溶媒可溶性のポリマーは、米国特許第4,857,449号明細書の第7欄～15欄及び国際公開WO88/00723号明細書の第12頁～30頁に記載の単独重合体又は共重合体が挙げられる。より好ましくはメタクリレート系あるいはアクリルアミド系ポリマー、特にアクリルアミド系ポリマーの使用が色像安定性等の上で好ましい。

【0092】

本発明においては公知の混色防止剤を用いることができるが、その中でも以下に挙げる特許に記載のものが好ましい。

例えば、特開平5-333501号公報に記載の高分子量のレドックス化合物、WO98/33760号明細書、米国特許第4,923,787号明細書等に記載のフェニドンやヒドラジン系化合物、特開平5-249637号公報、特開平10-282615号公報及び独国特許第19629142A1号明細書等に記載のホワイトカプラーを用いることができる。また、特に現像液のpHを上げ、現像の迅速化を行う場合には独国特許第19618786A1号明細書、欧州特許第839623A1号明細書、欧州特許第842975A1号明細書、独国特許19806846A1号明細書及び仏国特許第2760460A1号明細書等に記載のレドックス化合物を用いることも好ましい。

【0093】

本発明においては、紫外線吸収剤としてモル吸光係数の高いトリアジン骨核を有する化合物を用いることが好ましく、例えば、以下の特許に記載の化合物を用いることができる。これらは、光性層又は／及び非感光性に好ましく添加される。例えば、特開昭46-3335号公報、同55-152776号公報、特開平5-197074号公報、同5-2

32630号公報、同5-307232号公報、同6-211813号公報、同8-53427号公報、同8-234364号公報、同8-239368号公報、同9-31067号公報、同10-115898号公報、同10-147577号公報、同10-182621号公報、独国特許第19739797A号明細書、欧州特許第711804A号明細書及び特表平8-501291号公報等に記載されている化合物を使用できる。

【0094】

本発明の感光材料に用いることのできる結合剤又は保護コロイドとしては、ゼラチンを用いることが有利であるが、それ以外の親水性コロイドを単独であるいはゼラチンとともに用いることができる。好ましいゼラチンとしては、鉄、銅、亜鉛、マンガン等の不純物として含有される重金属は、好ましくは5ppm以下、更に好ましくは3ppm以下である。また、感光材料中に含まれるカルシウム量は、好ましくは20mg/m²以下、更に好ましくは10mg/m²以下、最も好ましくは5mg/m²以下である。

【0095】

本発明においては、親水性コロイド層中に繁殖して画像を劣化させる各種の黴や細菌を防ぐために、特開昭63-271247号公報に記載のような防菌・防黴剤を添加するのが好ましい。さらに、感光材料の被膜pHは4.0~7.0が好ましく、より好ましくは4.0~6.5である。

【0096】

本発明においては、感光材料の塗布安定性向上、静電気発生防止、帯電量調節等の点から界面活性剤を感光材料に添加することができる。界面活性剤としてはアニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ベタイン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤があり、例えば特開平5-333492号公報に記載のものが挙げられる。本発明に用いる界面活性剤としては、フッ素原子含有の界面活性剤が好ましい。特に、フッ素原子含有界面活性剤を好ましく用いることができる。これらのフッ素原子含有界面活性剤は単独で用いても、従来公知の他の界面活性剤と併用しても構わないが、好ましくは従来公知の他の界面活性剤との併用である。これらの界面活性剤の感光材料への添加量は特に限定されるものではないが、一般的には、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ g/m}^2$ 、更に好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2$ である。

【0097】

本発明の感光材料は、感光材料を露光処理する画像形成装置の具体的例で示したように、画像情報に応じて光を照射される露光工程と、前記光照射された感光材料を現像する現像工程とにより、画像を形成することができる。

【0098】

本発明の感光材料は、ガスレーザー、発光ダイオード、半導体レーザー、半導体レーザーあるいは半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーと非線形光学結晶を組合わせた第二高調波発光光源(SHG)等の単色高密度光を用いたデジタル走査露光方式が好ましく使用される。システムをコンパクトで、安価なものにするために半導体レーザー、半導体レーザーあるいは固体レーザーと非線形光学結晶を組合わせた第二高調波発生光源(SHG)を使用することが好ましい。特にコンパクトで、安価、更に寿命が長く安定性が高い装置を設計するためには半導体レーザーの使用が好ましく、露光光源の少なくとも一つは半導体レーザーを使用することが好ましい。

【0099】

本発明の感光材料は、発光波長420nm~460nmの青色レーザーのコヒーレント光により像様露光することが好ましい。青色レーザーの中でも、青色半導体レーザーを用いることが特に好ましい。

【0100】

ここで、レーザー光源として具体的には、波長430~450nmの青色半導体レーザー(2001年3月 第48回応用物理学関係連合講演会で日亜化学(株)発表)、半導体レーザー(発振波長:約940nm)を導波路状の反転ドメイン構造を有するLiNbO₃のSHG結晶により波長変換して取り出した約470nmの青色レーザー、半導体レ

ーザー（発振波長：約1060nm）を導波路状の反転ドメイン構造を有するLiNbO₃のSHG結晶により波長変換して取り出した約530nmの緑色レーザー、波長約685nmの赤色半導体レーザー（日立タイプNo. HL6738MG）、波長約650nmの赤色半導体レーザー（日立タイプNo. HL6501MG）などが好ましく用いられる。

【0101】

このような走査露光光源を使用する場合、本発明の感光材料の分光感度極大波長は、使用する走査露光用光源の波長により任意に設定することができる。半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーあるいは半導体レーザーと非線形光学結晶を組合わせて得られるSHG光源では、レーザーの発振波長を半分にできるので、青色光、緑色光が得られる。従って、感光材料の分光感度極大は通常の間、青、緑、赤の3つの波長領域に持たせることが可能である。このような走査露光における露光時間は、画素密度を300dpiとした場合の画素サイズを露光する時間として定義すると、好ましい露光時間としては 1×10^{-4} 秒以下、更に好ましくは 1×10^{-6} 秒以下である。

【0102】

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、以下の公知資料に記載の露光、現像システムと組み合わせることにより好ましく用いることができる。前記現像システムとしては、特開平10-333253号公報に記載の自動プリント並びに現像システム、特開2000-10206号公報に記載の感光材料搬送装置、特開平11-215312号公報に記載の画像読取装置を含む記録システム、特開平11-88619号公報並びに特開平10-202950号公報に記載のカラー画像記録方式からなる露光システム、特開平10-210206号公報に記載の遠隔診断方式を含むデジタルフォトプリントシステム、及び特開2000-310822号公報に記載の画像記録装置を含むフォトプリントシステムが挙げられる。

【0103】

本発明に適用できる好ましい走査露光方式については、前記の表に揭示した特許に詳しく記載されている。

【0104】

本発明の感光材料の処理には、特開平2-207250号公報の第26頁右下欄1行目～34頁右上欄9行目、及び特開平4-97355号公報の第5頁左上欄17行目～18頁右下欄20行目に記載の処理素材や処理方法が好ましく適用できる。また、この現像液に使用する保恒剤としては、前記の表に揭示した特許公報に記載の化合物が好ましく用いられる。

【0105】

本発明の感光材料は、迅速処理適性を有する感光材料として好ましく適用される。迅速処理を行う場合には、発色現像時間は好ましくは30秒以下、更に好ましくは25秒以下6秒以上、より好ましくは20秒以下6秒以上である。同様に、漂白定着時間は好ましくは30秒以下、更に好ましくは25秒以下6秒以上、より好ましくは20秒以下6秒以上である。また、水洗又は安定化時間は、好ましくは60秒以下、更に好ましくは40秒以下6秒以上である。

【0106】

なお、発色現像時間とは、感光材料が発色現像液中に入ってから次の処理工程の漂白定着液に入るまでの時間をいう。例えば、自動現像機などで処理される場合には、感光材料が発色現像液中に浸漬されている時間（いわゆる液中時間）と、感光材料が発色現像液を離れ次の処理工程の漂白定着浴に向けて空気中を搬送されている時間（いわゆる空中時間）との両者の合計を発色現像時間という。同様に、漂白定着時間とは、感光材料が漂白定着液中に入ってから次の水洗又は安定化液に入るまでの時間をいう。また、水洗又は安定化時間とは、感光材料が水洗又は安定化液中に入ってから乾燥工程に向けて液中にある時間（いわゆる液中時間）をいう。

【0107】

本発明の感光材料においては、発色現像時間は、特に20秒以下（好ましくは6～20秒、さらに好ましくは6～15秒）が好ましい。ここで、本発明において、20秒以下の発色現像時間でカラー現像処理するとは、上記の発色現像時間が20秒以下であること（カラー現像処理全体の時間ではない）を意味するものである。

【実施例】

【0108】

以下に、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0109】

実施例1

（青感層乳剤BH-1の調製）

攪拌した脱イオンゼラチンを含む脱イオン蒸留水に、硝酸銀と塩化ナトリウムおよび臭化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀1モルあたり0.5モル%）を同時添加して混合する方法で、高塩化銀立方体粒子を調製した。この調製の過程において、硝酸銀の添加が60%の時点から80%の時点にかけて、 $\text{Cs}_2[\text{OsCl}_5(\text{NO})]$ を添加した。硝酸銀の添加が80%の時点から90%の時点にかけて $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ を添加した。硝酸銀の添加が83%の時点から88%の時点にかけて、 $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ を添加した。得られた乳剤粒子は、辺長 $0.68\mu\text{m}$ 、変動係数8.5%の単分散立方体臭塩化銀粒子であった。この乳剤に沈降脱塩処理を施した後、ゼラチンと、化合物Ab-1、Ab-2、Ab-3、および硝酸カルシウムを添加し再分散を行った。

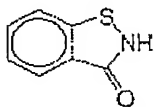
【0110】

再分散した乳剤を40℃で溶解し、本発明の増感色素S-1、増感色素S-2および増感色素S-3を分光増感が最適になるように添加した。次に、ベンゼンチオ硫酸ナトリウム、硫黄増感剤としてトリエチルチオ尿素、金増感剤として化合物-1を添加して、化学増感が最適になるように熟成した。その後、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、化合物-2、化合物-3で表される繰り返し単位2または3が主成分の化合物（末端 X_1 および X_2 はヒドロキシル基）、化合物-4および臭化カリウムを添加して化学増感を終了した。こうして得られた乳剤を乳剤BH-1とした。

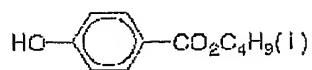
【0111】

【化1】

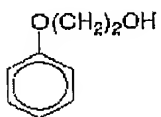
(Ab-1) 防腐剤



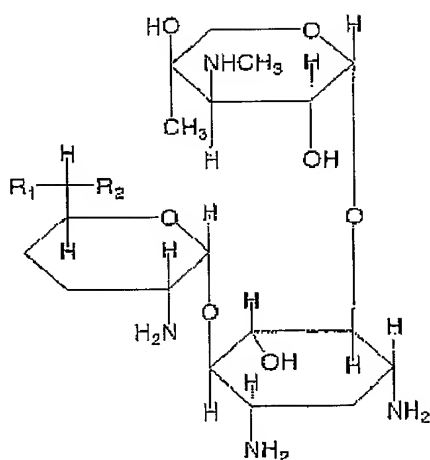
(Ab-2) 防腐剤



(Ab-3) 防腐剤



(Ab-4) 防腐剤



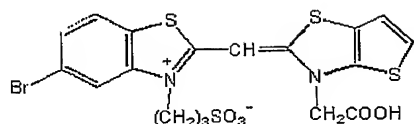
	R ₁	R ₂
a	—CH ₃	—NHCH ₃
b	—CH ₃	—NH ₂
c	—H	—NH ₂
d	—H	—NHCH ₃

a, b, c, dの1:1:1:1混合物(モル比)

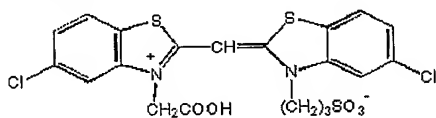
【0112】

【化2】

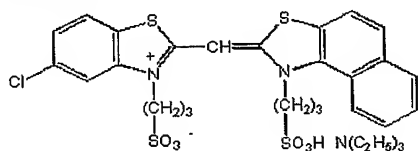
増感色素 S-1



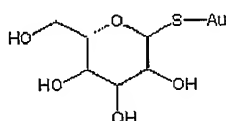
増感色素 S-2



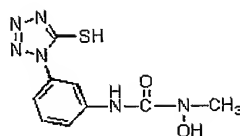
増感色素 S-3



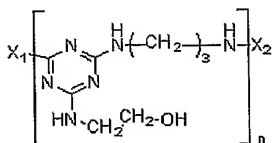
化合物-1



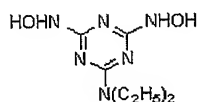
化合物-2



化合物-3



化合物-4



【0113】

(青感層乳剤BH-1の調製)

乳剤BH-1の調製において、硝酸銀と塩化ナトリウムおよび臭化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀1モルあたり0.5モル%）を同時添加して混合する工程の温度および添加速度を変え、硝酸銀と塩化ナトリウムおよび臭化カリウムの添加の途中に添加される各種金属錯体の量を変更する以外は同様にして乳剤粒子を得た。この乳剤粒子は辺長0.59μm、変動係数9.5%の単分散立方体臭塩化銀粒子であった。この乳剤を再分散後、添加される各種化合物の量をBH-1のから変更する以外は同様にして乳剤BH-1を調製した。

【0114】

(青感層乳剤BH-2の調製)

攪拌した脱イオンゼラチンを含む脱イオン蒸留水に、硝酸銀と塩化ナトリウムを同時添加して混合する方法で、高塩化銀立方体粒子を調製した。この調製の過程において、硝酸銀の添加が60%の時点から80%の時点にかけて、Cs₂[OsCl₅(NO)]を添加した。硝酸銀の添加が83%の時点から95%の時点にかけて、臭化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀1モルあたり1.5モル%）およびK₄[Fe(CN)₆]を添加した。硝酸銀の添加が83%の時点から88%の時点にかけて、K₂[IrCl₆]を添加

した。得られた乳剤粒子は、辺長 $0.64\ \mu\text{m}$ 、変動係数 8.5% の単分散立方体臭塩化銀粒子であった。この乳剤に沈降脱塩処理を施した後、ゼラチンと、化合物 A b-1、A b-2、A b-3、および硝酸カルシウムを添加し再分散を行った。

【0115】

再分散した乳剤を 40°C で溶解し、本発明の増感色素 S-1、増感色素 S-2 および増感色素 S-3 を分光増感が最適になるように添加した。次に、ベンゼンチオ硫酸ナトリウム、硫黄増感剤としてトリエチルチオ尿素、金増感剤として化合物-1 を添加して、化学増感が最適になるように熟成した。その後、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、化合物-2、化合物-3 で表される繰り返し単位 2 または 3 が主成分の化合物（末端 X_1 および X_2 はヒドロキシル基）、化合物-4 および臭化カリウムを添加して化学増感を終了した。こうして得られた乳剤を乳剤 B H-2 とした。

【0116】

（青感層乳剤 B L-2 の調製）

乳剤 B H-2 の調製において、硝酸銀と塩化ナトリウムを同時添加して混合する工程の温度および添加速度を変え、硝酸銀と塩化ナトリウムの添加の途中に添加される各種金属錯体の量を変更する以外は同様にして乳剤粒子を得た。この乳剤粒子は辺長 $0.54\ \mu\text{m}$ 、変動係数 9.5% の単分散立方体臭塩化銀粒子であった。この乳剤を再分散後、添加される各種化合物の量を B H-2 のから変更する以外は同様にして乳剤 B L-2 を調製した。

【0117】

（青感層乳剤 B H-3 の調製）

攪拌した脱イオンゼラチンを含む脱イオン蒸留水に、硝酸銀と塩化ナトリウムおよび臭化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 0.5 モル%）を同時添加して混合する方法で、高塩化銀立方体粒子を調製した。この調製の過程において、硝酸銀の添加が 60% の時点から 80% の時点にかけて、 $\text{Cs}_2[\text{OsCl}_5(\text{NO})]$ を添加した。硝酸銀の添加が 80% の時点から 90% の時点にかけて、 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ を添加した。硝酸銀の添加が 83% の時点から 88% の時点にかけて、 $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ を添加した。硝酸銀の添加が 94% 終了した時点で沃化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 0.27 モル%）を激しく攪拌しながら添加した。得られた乳剤粒子は、辺長 $0.54\ \mu\text{m}$ 、変動係数 8.5% の単分散立方体沃臭塩化銀粒子であった。この乳剤に沈降脱塩処理を施した後、ゼラチンと、化合物 A b-1、A b-2、A b-3、および硝酸カルシウムを添加し再分散を行った。

【0118】

再分散した乳剤を 40°C で溶解し、本発明の増感色素 S-1、増感色素 S-2 および増感色素 S-3 を分光増感が最適になるように添加した。次に、ベンゼンチオ硫酸ナトリウム、硫黄増感剤としてトリエチルチオ尿素、金増感剤として化合物-1 を添加して、化学増感が最適になるように熟成した。その後、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、化合物-2、化合物-3 で表される繰り返し単位 2 または 3 が主成分の化合物（末端 X_1 および X_2 はヒドロキシル基）、化合物-4 および臭化カリウムを添加して化学増感を終了した。こうして得られた乳剤を乳剤 B H-3 とした。

【0119】

（青感層乳剤 B L-3 の調製）

乳剤 B H-3 の調製において、硝酸銀と塩化ナトリウムおよび臭化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀 1 モルあたり 0.5 モル%）を同時添加して混合する工程の温度および添加速度を変え、硝酸銀と塩化ナトリウムおよび臭化カリウムの添加の途中に添加される各種金属錯体の量を変更する以外は同様にして乳剤粒子を得た。この乳剤粒子は辺長 $0.44\ \mu\text{m}$ 、変動係数 9.5% の単分散立方体沃臭塩化銀粒子であった。この乳剤を再分散後、添加される各種化合物の量を B H-3 のから変更する以外は同様にして乳剤 B L-3 を調製した。

【0120】

(青感層乳剤BH-4の調製)

攪拌した脱イオンゼラチンを含む脱イオン蒸留水に、硝酸銀と塩化ナトリウムおよび臭化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀1モルあたり0.5モル%）を同時添加して混合する方法で、高塩化銀立方体粒子を調製した。この調製の過程において、硝酸銀の添加が60%の時点から80%の時点にかけて、 $\text{Cs}_2[\text{OsCl}_5(\text{NO})]$ を添加した。硝酸銀の添加が80%の時点から90%の時点にかけて、 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ を添加した。硝酸銀の添加が83%の時点から88%の時点にかけて、 $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ を添加した。硝酸銀の添加が92%の時点から98%の時点にかけて、 $\text{K}_2[\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ および $\text{K}[\text{IrCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ を添加した。得られた乳剤粒子は、辺長0.68 μm 、変動係数8.5%の単分散立方体臭塩化銀粒子であった。この乳剤に沈降脱塩処理を施した後、ゼラチンと、化合物Ab-1、Ab-2、Ab-3、および硝酸カルシウムを添加し再分散を行った。

【0121】

再分散した乳剤を40℃で溶解し、本発明の増感色素S-1、増感色素S-2および増感色素S-3を分光増感が最適になるように添加した。次に、ベンゼンチオ硫酸ナトリウム、硫黄増感剤としてトリエチルチオ尿素、金増感剤として化合物-1を添加して、化学増感が最適になるように熟成した。その後、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、化合物-2、化合物-3で表される繰り返し単位2または3が主成分の化合物（末端 X_1 および X_2 はヒドロキシル基）、化合物-4および臭化カリウムを添加して化学増感を終了した。こうして得られた乳剤を乳剤BH-4とした。

【0122】

(青感層乳剤BL-4の調製)

乳剤BH-4の調製において、硝酸銀と塩化ナトリウムおよび臭化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀1モルあたり0.5モル%）を同時添加して混合する工程の温度および添加速度を変え、硝酸銀と塩化ナトリウムおよび臭化カリウムの添加の途中に添加される各種金属錯体の量を変更する以外は同様にして乳剤粒子を得た。この乳剤粒子は辺長0.59 μm 、変動係数9.5%の単分散立方体臭塩化銀粒子であった。この乳剤を再分散後、添加される各種化合物の量をBH-4のから変更する以外は同様にして乳剤BL-4を調製した。

【0123】

(青感層乳剤BH-5の調製)

攪拌した脱イオンゼラチンを含む脱イオン蒸留水に、硝酸銀と塩化ナトリウムおよび臭化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀1モルあたり0.5モル%）を同時添加して混合する方法で、高塩化銀立方体粒子を調製した。この調製の過程において、硝酸銀の添加が60%の時点から80%の時点にかけて、 $\text{Cs}_2[\text{OsCl}_5(\text{NO})]$ を添加した。硝酸銀の添加が80%の時点から90%の時点にかけて、 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ を添加した。硝酸銀の添加が83%の時点から88%の時点にかけて、 $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ を添加した。硝酸銀の添加が92%の時点から98%の時点にかけて、 $\text{K}_2[\text{IrCl}_5(5\text{-methylthiazole})]$ を添加した。得られた乳剤粒子は、辺長0.68 μm 、変動係数8.5%の単分散立方体臭塩化銀粒子であった。この乳剤に沈降脱塩処理を施した後、ゼラチンと、化合物Ab-1、Ab-2、Ab-3、および硝酸カルシウムを添加し再分散を行った。

【0124】

再分散した乳剤を40℃で溶解し、本発明の増感色素S-1、増感色素S-2および増感色素S-3を分光増感が最適になるように添加した。次に、ベンゼンチオ硫酸ナトリウム、硫黄増感剤としてトリエチルチオ尿素、金増感剤として化合物-1を添加して、化学増感が最適になるように熟成した。その後、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、化合物-2、化合物-3で表される繰り返し単位2または3が主成分の化合物（末端 X_1 および X_2 はヒドロキシル基）、化合物-4および臭化カリウムを添加して化学増感を終了した。こうして得られた乳剤を乳剤BH-5とした。

【0125】

(青感層乳剤BL-5の調製)

乳剤BH-5の調製において、硝酸銀と塩化ナトリウムおよび臭化カリウム（出来上りのハロゲン化銀1モルあたり0.5モル%）を同時添加して混合する工程の温度および添加速度を変え、硝酸銀と塩化ナトリウムおよび臭化カリウムの添加の途中に添加される各種金属錯体の量を変更する以外は同様にして乳剤粒子を得た。この乳剤粒子は辺長0.59 μ m、変動係数9.5%の単分散立方体臭塩化銀粒子であった。この乳剤を再分散後、添加される各種化合物の量をBH-5のから変更する以外は同様にして乳剤BL-5を調製した。

【0126】

(青感層乳剤BH-6の調製)

攪拌した脱イオンゼラチンを含む脱イオン蒸留水に、硝酸銀と塩化ナトリウムを同時添加して混合する方法で、高塩化銀立方体粒子を調製した。この調製の過程において、硝酸銀の添加が60%の時点から80%の時点にかけて、Cs₂[OsCl₅(NO)]を添加した。硝酸銀の添加が80%の時点から90%の時点にかけて、臭化カリウム（出来上りのハロゲン化銀1モルあたり1.5モル%）およびK₄[Fe(CN)₆]を添加した。硝酸銀の添加が83%の時点から88%の時点にかけて、K₂[IrCl₅(5-methylthiazole)]およびK₂[IrCl₆]を添加した。硝酸銀の添加が92%の時点から98%の時点にかけて、K₂[IrCl₅(H₂O)]およびK[IrCl₄(H₂O)₂]を添加した。硝酸銀の添加が94%終了した時点で沃化カリウム（出来上りのハロゲン化銀1モルあたり0.27モル%）を激しく攪拌しながら添加した。得られた乳剤粒子は、辺長0.54 μ m、変動係数8.5%の単分散立方体沃臭塩化銀粒子であった。この乳剤に沈降脱塩処理を施した後、ゼラチンと、化合物Ab-1、Ab-2、Ab-3、および硝酸カルシウムを添加し再分散を行った。

【0127】

再分散した乳剤を40℃で溶解し、本発明の増感色素S-1、増感色素S-2および増感色素S-3を分光増感が最適になるように添加した。次に、ベンゼンチオ硫酸ナトリウム、硫黄増感剤としてトリエチルチオ尿素、金増感剤として化合物-1を添加して、化学増感が最適になるように熟成した。その後、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、化合物-2、化合物-3で表される繰り返し単位2または3が主成分の化合物（末端X₁およびX₂はヒドロキシル基）、化合物-4および臭化カリウムを添加して化学増感を終了した。こうして得られた乳剤を乳剤BH-6とした。

【0128】

(青感層乳剤BL-6の調製)

乳剤BH-6の調製において、硝酸銀と塩化ナトリウムを同時添加して混合する工程の温度および添加速度を変え、硝酸銀と塩化ナトリウムの添加の途中に添加される各種金属錯体の量を変更する以外は同様にして乳剤粒子を得た。この乳剤粒子は辺長0.44 μ m、変動係数9.5%の単分散立方体沃臭塩化銀粒子であった。この乳剤を再分散後、添加される各種化合物の量をBH-6のから変更する以外は同様にして乳剤BL-6を調製した。

【0129】

(緑感層乳剤GH-1の調製)

攪拌した脱イオンゼラチンを含む脱イオン蒸留水に、硝酸銀と塩化ナトリウムおよび臭化カリウム（出来上りのハロゲン化銀1モルあたり0.5モル%）を同時添加して混合する方法で、高塩化銀立方体粒子を調製した。この調製の過程において、硝酸銀の添加が80%の時点から90%の時点にかけて、K₄[Ru(CN)₆]を添加した。硝酸銀の添加が83%の時点から88%の時点にかけて、K₂[IrCl₆]およびK₂[RhBr₅(H₂O)]を添加した。得られた乳剤粒子は、辺長0.45 μ m、変動係数8.0%の単分散立方体臭塩化銀粒子であった。この乳剤に前記と同様に沈降脱塩処理および再分散を施した。

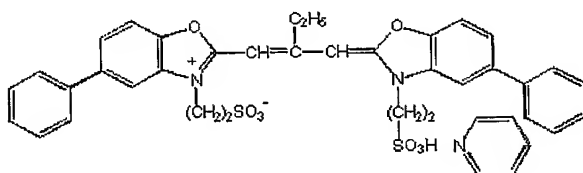
【0130】

この乳剤を40℃で溶解し、ベンゼンチオ硫酸ナトリウム、p-グルタルアミドフェニルジスルフィド、硫黄増感剤としてチオ硫酸ナトリウム5水和物および金増感剤として（ビス（1,4,5-トリメチル-1,2,4-トリアゾリウム-3-チオラート）オーレート（I）テトラフルオロボレート）を添加し、化学増感が最適になるように熟成した。その後、1-（3-アセトアミドフェニル）-5-メルカプトテトラゾール、1-（5-メチルウレイドフェニル）-5-メルカプトテトラゾール、化合物-2、化合物-4および臭化カリウムを添加した。更に乳剤調製工程の途中で増感色素として、増感色素S-4、S-5、S-6およびS-7を添加することにより分光増感を行った。こうして得られた乳剤を乳剤GH-1とした。

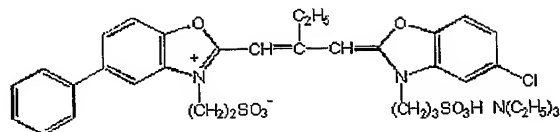
【0131】

【化3】

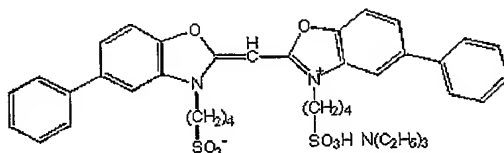
増感色素 S-4



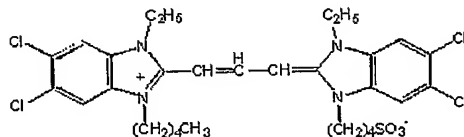
増感色素 S-5



増感色素 S-6



増感色素 S-7



【0132】

（緑感層乳剤GL-1の調製）

乳剤GH-1の調製において、硝酸銀と塩化ナトリウムおよび臭化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀1モルあたり0.5モル%）を同時添加して混合する工程の温度および添加速度を変え、硝酸銀と塩化ナトリウムおよび臭化カリウムの添加の途中に添加される

各種金属錯体の量を変更する以外は同様にして乳剤粒子を得た。この乳剤粒子は辺長 $0.37\mu\text{m}$ 、変動係数 9.8% の単分散立方体臭塩化銀粒子であった。この乳剤を再分散後、添加される各種化合物の量を乳剤 GH-1 から変更する以外は同様にして乳剤 GL-1 を調製した。

【0133】

(緑感層乳剤 GH-2 の調製)

攪拌した脱イオンゼラチンを含む脱イオン蒸留水に、硝酸銀と塩化ナトリウムを同時添加して混合する方法で、高塩化銀立方体粒子を調製した。この調製の過程において、硝酸銀の添加が 80% の時点から 90% の時点にかけて、 $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$ を添加した。硝酸銀の添加が 80% の時点から 100% の時点にかけて、臭化カリウム (出来上がりのハロゲン化銀 $1\text{モルあたり}2\text{モル}\%$) を添加した。硝酸銀の添加が 83% の時点から 88% の時点にかけて、 $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ および $\text{K}_2[\text{RhBr}_5(\text{H}_2\text{O})]$ を添加した。硝酸銀の添加が 90% 終了した時点で沃化カリウム (出来上がりのハロゲン化銀 $1\text{モルあたり}0.1\text{モル}\%$) を激しく攪拌しながら添加した。更に、硝酸銀の添加が 92% から 98% の時点にかけて、 $\text{K}_2[\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ および $\text{K}[\text{IrCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ を添加した。得られた乳剤粒子は、辺長 $0.42\mu\text{m}$ 、変動係数 8.0% の単分散立方体沃臭塩化銀粒子であった。この乳剤に前記と同様に沈降脱塩処理および再分散を施した。

【0134】

この乳剤を 40°C で溶解し、ベンゼンチオ硫酸ナトリウム、p-グルタルアミドフェニルジスルフィド、硫黄増感剤としてチオ硫酸ナトリウム 5 水和物および金増感剤として (ビス (1, 4, 5-トリメチル-1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオラート) オーレート (I) テトラフルオロボレート) を添加し、化学増感が最適になるように熟成した。その後、1-(3-アセトアミドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、化合物-2、化合物-4 および臭化カリウムを添加した。更に乳剤調製工程の途中で増感色素として、増感色素 S-4、S-5、S-6 および S-7 を添加することにより分光増感を行った。こうして得られた乳剤を乳剤 GH-2 とした。

【0135】

(緑感層乳剤 GL-2 の調製)

乳剤 GH-2 の調製において、硝酸銀と塩化ナトリウム同時添加して混合する工程の温度および添加速度を変え、硝酸銀と塩化ナトリウムの添加の途中に添加される各種金属錯体の量を変更する以外は同様にして乳剤粒子を得た。この乳剤粒子は辺長 $0.35\mu\text{m}$ 、変動係数 9.8% の単分散立方体沃臭塩化銀粒子であった。この乳剤を最分散後、添加される各種化合物の量を乳剤 GH-2 から変更する以外は同様にして乳剤 GL-2 を調製した。

【0136】

(赤感層用乳剤 RH-1 の調製)

攪拌した脱イオンゼラチンを含む脱イオン蒸留水に、硝酸銀と塩化ナトリウムおよび臭化カリウム (出来上がりのハロゲン化銀 $1\text{モルあたり}0.5\text{モル}\%$) を同時添加して混合する方法で、高塩化銀立方体粒子を調製した。この調製の過程において、硝酸銀の添加が 60% の時点から 80% の時点にかけて、 $\text{Cs}_2[\text{OsCl}_5(\text{NO})]$ を添加した。硝酸銀の添加が 80% の時点から 90% の時点にかけて、 $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$ を添加した。硝酸銀の添加が 83% の時点から 88% の時点にかけて、 $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ を添加した。得られた乳剤粒子は立方体辺長 $0.40\mu\text{m}$ 、変動係数 10% の単分散立方体臭塩化銀乳剤粒子であった。得られた乳剤に前記と同様にして沈降脱塩処理および再分散を行った。

【0137】

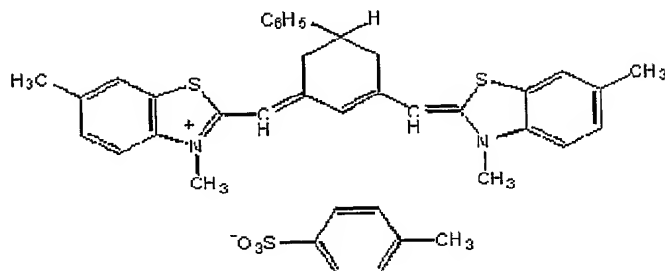
この乳剤を 40°C で溶解し、増感色素 S-8、化合物-5、硫黄増感剤としてトリエチルチオ尿素および金増感剤として化合物-1 を添加し、化学増感が最適になるように熟成

した。その後、1-(3-アセトアミドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、化合物-2、化合物-4、および臭化カリウムを添加した。こうして得られた乳剤を乳剤RH-1とした。

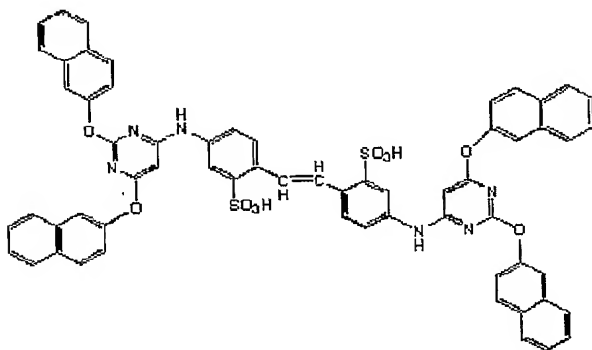
【0138】

【化4】

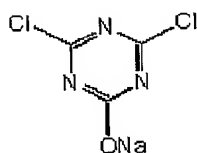
増感色素S-8



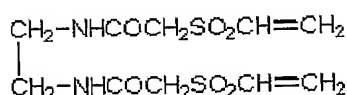
化合物-5



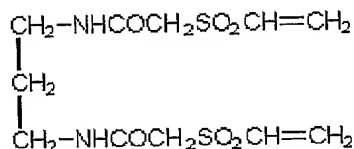
(H-1) 硬膜剤



(H-2) 硬膜剤



(H-3) 硬膜剤



【0139】

(赤感層用乳剤RL-1の調製)

乳剤RH-1の調製において、硝酸銀と塩化ナトリウムおよび臭化カリウム（出来上りのハロゲン化銀1モルあたり0.5モル%）同時添加して混合する工程の温度および添加速度を変え、硝酸銀と塩化ナトリウムおよび臭化カリウムの添加の途中に添加される各種金属錯体の量を変更する以外は同様にして乳剤粒子を得た。この乳剤粒子は辺長0.30 μm、変動係数9.9%の単分散立方体臭塩化銀粒子であった。この乳剤を沈降脱塩処理および最分散後、添加される各種化合物の量を乳剤RH-1から変更する以外は同様にして乳剤RL-1を調製した。

【0140】

(赤感層用乳剤RH-2の調製)

攪拌した脱イオンゼラチンを含む脱イオン蒸留水に、硝酸銀と塩化ナトリウム同時添加して混合する方法で、高塩化銀立方体粒子を調製した。この調製の過程において、硝酸銀

の添加が60%の時点から80%の時点にかけて、 $\text{Cs}_2 [\text{OsCl}_5 (\text{NO})]$ を添加した。硝酸銀の添加が80%の時点から90%の時点にかけて、 $\text{K}_4 [\text{Ru} (\text{CN})_6]$ を添加した。硝酸銀の添加が80%の時点から100%の時点にかけて、臭化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀1モルあたり1.3モル%）を添加した。硝酸銀の添加が83%の時点から88%の時点にかけて、 $\text{K}_2 [\text{IrCl}_5 (5\text{-methylthiazole})]$ を添加した。硝酸銀の添加が88%終了した時点で沃化カリウム（出来上がりのハロゲン化銀1モル当たり沃化銀量が0.05モル%となる量）を激しく攪拌しながら添加した。更に、硝酸銀の添加が92%から98%の時点にかけて、 $\text{K}_2 [\text{IrCl}_5 (\text{H}_2\text{O})]$ および $\text{K} [\text{IrCl}_4 (\text{H}_2\text{O})_2]$ を添加した。得られた乳剤粒子は立方体辺長 $0.39 \mu\text{m}$ 、変動係数10%の単分散立方体沃臭塩化銀乳剤粒子であった。得られた乳剤に前記と同様にして沈降脱塩処理および再分散を行った。

【0141】

この乳剤を40℃で溶解し、増感色素S-8、化合物-5、硫黄増感剤としてトリエチルチオ尿素および金増感剤として化合物-1を添加し、化学増感が最適になるように熟成した。その後、1-(3-アセトアミドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、化合物-2、化合物-4、および臭化カリウムを添加した。こうして得られた乳剤を乳剤RH-2とした。

【0142】

（赤感層用乳剤RL-2の調製）

乳剤RH-2の調製において、硝酸銀と塩化ナトリウム同時添加して混合する工程の温度および添加速度を変え、硝酸銀と塩化ナトリウムの添加の途中に添加される各種金属錯体の量を変更する以外は同様にして乳剤粒子を得た。この乳剤粒子は辺長 $0.29 \mu\text{m}$ 、変動係数9.9%の単分散立方体沃臭塩化銀粒子であった。この乳剤を沈降脱塩処理および最分散後、添加される各種化合物の量を乳剤RH-2から変更する以外は同様にして乳剤RL-2を調製した。

【0143】

第一層塗布液調製

イエローカプラー (Ex-Y) 34 g、色像安定剤 (Cpd-1) 1 g、色像安定剤 (Cpd-2) 1 g、色像安定剤 (Cpd-8) 8 g、色像安定剤 (Cpd-18) 1 g、色像安定剤 (Cpd-19) 2 g、色像安定剤 (Cpd-20) 15 g、色像安定剤 (Cpd-21) 1 g、色像安定剤 (Cpd-23) 15 g、添加剤 (ExC-1) 0.1 g、色像安定剤 (UV-2) 1 g を溶媒 (Solv-4) 23 g、溶媒 (Solv-6) 4 g、溶媒 (Solv-9) 23 g 及び酢酸エチル 60 ml に溶解し、この液を4 g のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む20質量%ゼラチン水溶液270 g 中に高速攪拌乳化機（ディゾルバー）で乳化分散し、水を加えて900 g の乳化分散物Aを調製した。

一方、前記乳化分散物Aと前記乳剤BH-1、BL-1を混合溶解し、後記組成となるように第一層塗布液を調製した。乳剤塗布量は、銀量換算塗布量を示す。

【0144】

第二層～第七層用の塗布液も第一層塗布液と同様の方法で調製した。各層のゼラチン硬化剤としては、(H-1)、(H-2)、(H-3)を用いた。また、各層にAb-1、Ab-2、Ab-3、及びAb-4をそれぞれ全量が 14.0 mg/m^2 、 62.0 mg/m^2 、 5.0 mg/m^2 及び 10.0 mg/m^2 となるように添加した。

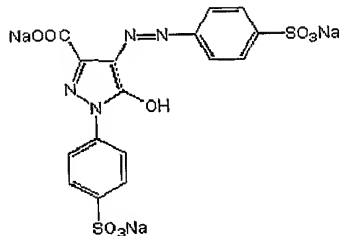
【0145】

1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを、第二層、第四層、および第六層、それぞれ 0.2 mg/m^2 、 0.2 mg/m^2 、 0.6 mg/m^2 となるように添加した。青感性乳剤層および緑感性乳剤層に対し、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを、それぞれハロゲン化銀1モル当たり、 1×10^{-4} モル、 2×10^{-4} モル添加した。赤感性乳剤層にメタクリル酸とアクリル酸ブチルの共重合体ラテックス（重量比1:1、平均分子量200000～400000）

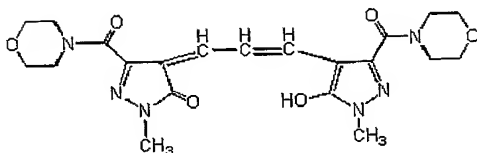
を 0.05 g/m^2 を添加した。第二層、第四層および第六層にカテコール-3, 5-ジスルホン酸ナトリウムをそれぞれ 6 mg/m^2 、 6 mg/m^2 、 18 mg/m^2 となるように添加した。各層にポリスチレンスルホン酸ナトリウムを必要に応じて加え塗布液の粘度を調節した。また、イラジエーション防止のために、以下の染料（カッコ内は塗布量を表す）を添加した。

【0146】

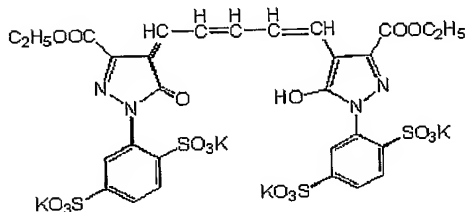
【化5】



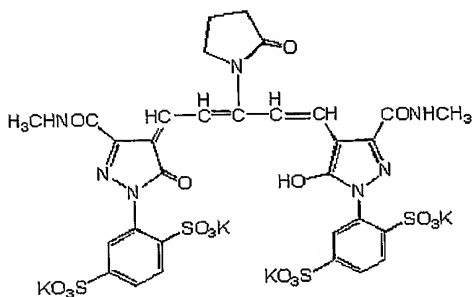
(2 mg/m^2)



(3 mg/m^2)



(10 mg/m^2)



(16 mg/m^2)

【0147】

(層構成)

以下に、各層の構成を示す。数字は塗布量 (g/m^2) を表す。ハロゲン化銀乳剤は、銀換算塗布量を表す。

支持体

ポリエチレン樹脂ラミネート紙

[第一層側のポリエチレン樹脂に白色顔料 (TiO_2 ; 含有率 16 質量%、 ZnO ; 含有率 4 質量%)、蛍光増白剤 (4, 4'-ビス (5-メチルベンゾオキサゾリル) スチルベン (含有率 0.03 質量%) および青味染料 (群青、含有率 0.33 質量%) を含む。ポリエチレン樹脂の量は 29.2 g/m^2)

第一層 (青色感光性乳剤層)

乳剤 (B H - 1 と B L - 1 の 5 : 5 混合物 (銀モル比))	0. 1 6
ゼラチン	1. 3 2
イエローカプラー (E X - Y)	0. 3 4
色像安定剤 (C p d - 1)	0. 0 1
色像安定剤 (C p d - 2)	0. 0 1
色像安定剤 (C p d - 8)	0. 0 8
色像安定剤 (C p d - 1 8)	0. 0 1
色像安定剤 (C p d - 1 9)	0. 0 2
色像安定剤 (C p d - 2 0)	0. 1 5
色像安定剤 (C p d - 2 1)	0. 0 1
色像安定剤 (C p d - 2 3)	0. 1 5
添加剤 (E x C - 1)	0. 0 0 1
色像安定剤 (U V - A)	0. 0 1
溶媒 (S o l v - 4)	0. 2 3
溶媒 (S o l v - 6)	0. 0 4
溶媒 (S o l v - 9)	0. 2 3

【0 1 4 8】

第二層 (混色防止層)

ゼラチン	0. 7 8
混色防止剤 (C p d - 4)	0. 0 5
混色防止剤 (C p d - 1 2)	0. 0 1
色像安定剤 (C p d - 5)	0. 0 0 6
色像安定剤 (C p d - 6)	0. 0 5
色像安定剤 (U V - A)	0. 0 6
色像安定剤 (C p d - 7)	0. 0 0 6
溶媒 (S o l v - 1)	0. 0 6
溶媒 (S o l v - 2)	0. 0 6
溶媒 (S o l v - 5)	0. 0 7
溶媒 (S o l v - 8)	0. 0 7

【0 1 4 9】

第三層 (緑色感光性乳剤層)

乳剤 (G H - 1 と G L - 1 の 1 : 3 混合物 (銀モル比))	0. 1 2
ゼラチン	0. 9 5
マゼンタカプラー (E x - M)	0. 1 2
紫外線吸収剤 (U V - A)	0. 0 3
色像安定剤 (C p d - 2)	0. 0 1
色像安定剤 (C p d - 6)	0. 0 8
色像安定剤 (C p d - 7)	0. 0 0 5
色像安定剤 (C p d - 8)	0. 0 1
色像安定剤 (C p d - 9)	0. 0 1
色像安定剤 (C p d - 1 0)	0. 0 0 5
色像安定剤 (C p d - 1 1)	0. 0 0 0 1
色像安定剤 (C p d - 2 0)	0. 0 1
溶媒 (S o l v - 3)	0. 0 6
溶媒 (S o l v - 4)	0. 1 2
溶媒 (S o l v - 6)	0. 0 5
溶媒 (S o l v - 9)	0. 1 6

【0 1 5 0】

第四層 (混色防止層)

ゼラチン	0. 6 5
混色防止剤 (C p d-4)	0. 0 4
混色防止剤 (C p d-1 2)	0. 0 1
色像安定剤 (C p d-5)	0. 0 0 5
色像安定剤 (C p d-6)	0. 0 4
色像安定剤 (U V-A)	0. 0 5
色像安定剤 (C p d-7)	0. 0 0 5
溶媒 (S o l v-1)	0. 0 5
溶媒 (S o l v-2)	0. 0 5
溶媒 (S o l v-5)	0. 0 6
溶媒 (S o l v-8)	0. 0 6

【0151】

第五層 (赤色感光性乳剤層)

乳剤 (R H-1 と R L-1 の 4 : 6 混合物 (銀モル比))	0. 1 0
ゼラチン	1. 1 1
シアンカプラー (E x C-1)	0. 1 1
シアンカプラー (E x C-2)	0. 0 1
シアンカプラー (E x C-3)	0. 0 4
色像安定剤 (C p d-1)	0. 0 3
色像安定剤 (C p d-7)	0. 0 1
色像安定剤 (C p d-9)	0. 0 4
色像安定剤 (C p d-1 0)	0. 0 0 1
色像安定剤 (C p d-1 4)	0. 0 0 1
色像安定剤 (C p d-1 5)	0. 1 8
色像安定剤 (C p d-1 6)	0. 0 0 2
色像安定剤 (C p d-1 7)	0. 0 0 1
色像安定剤 (C p d-1 8)	0. 0 5
色像安定剤 (C p d-1 9)	0. 0 4
色像安定剤 (U V-5)	0. 1 0
溶媒 (S o l v-5)	0. 1 9

【0152】

第六層 (紫外線吸収層)

ゼラチン	0. 3 4
紫外線吸収剤 (U V-B)	0. 2 4
化合物 (S 1-4)	0. 0 0 1 5
溶媒 (S o l v-7)	0. 1 1

【0153】

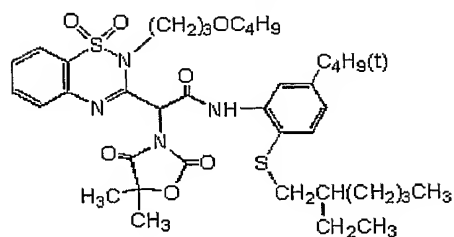
第七層 (保護層)

ゼラチン	0. 8 2
添加剤 (C p d-2 2)	0. 0 3
流動パラフィン	0. 0 2
界面活性剤 (C p d-1 3)	0. 0 2

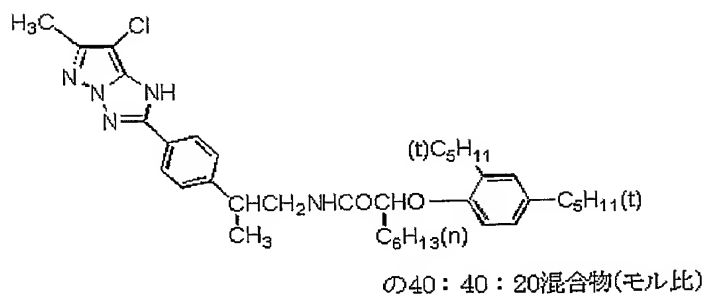
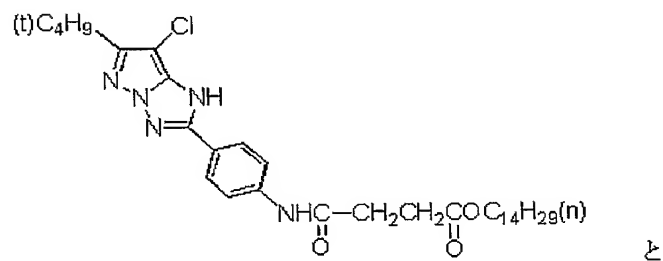
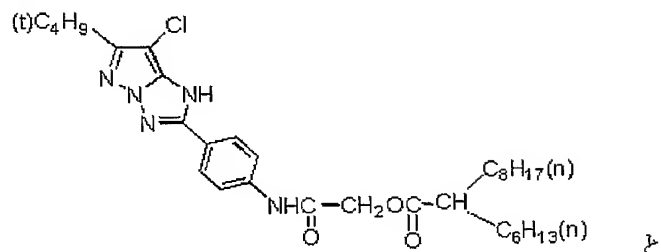
【0154】

【化6】

(E x - Y) イエローカプラー



(E x - M) マゼンタカプラー

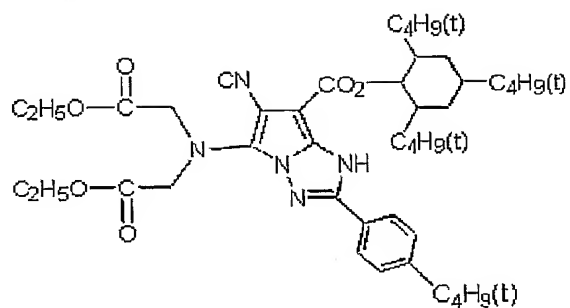


の40 : 40 : 20混合物(モル比)

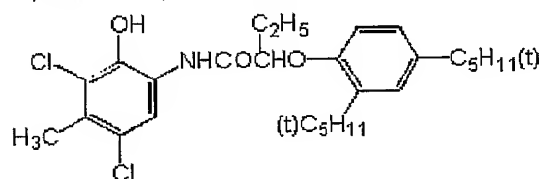
【0155】

【化 7】

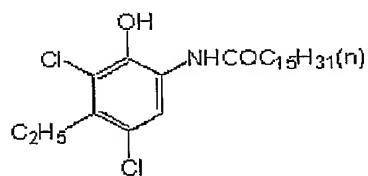
(E x C-1) シアンカプラー



(E x C-2) シアンカプラー



(E x C-3) シアンカプラー



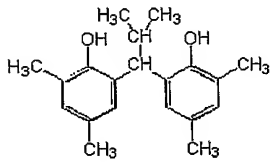
【 0 1 5 6 】

【化 8】

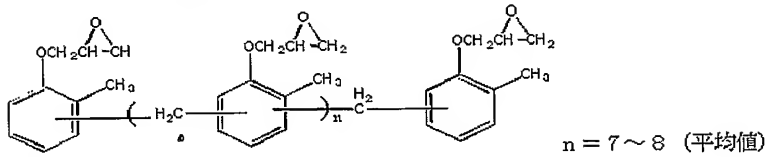
(Cpd-1) 色像安定化剤



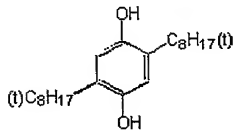
(Cpd-2) 色像安定化剤



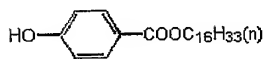
(Cpd-3) 色像安定化剤



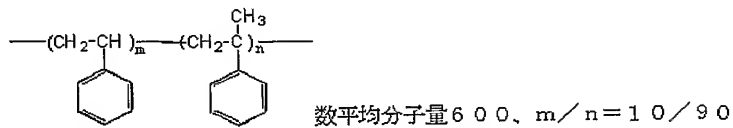
(Cpd-4) 色像安定化剤



(Cpd-5) 色像安定化剤



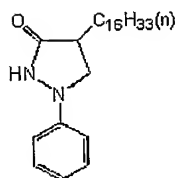
(Cpd-6) 色像安定化剤



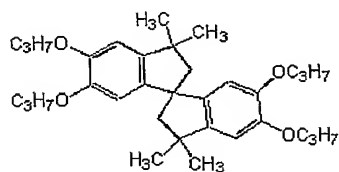
【0157】

【化 9】

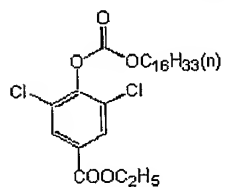
(Cpd-7) 色像安定化剤



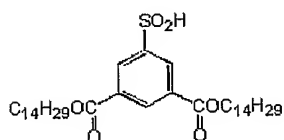
(Cpd-8) 色像安定化剤



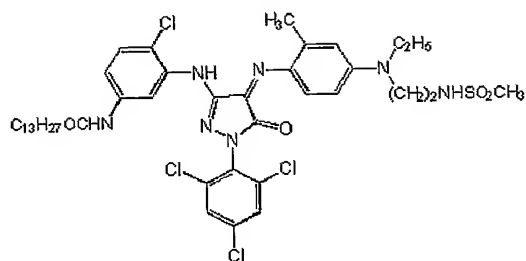
(Cpd-9) 色像安定化剤



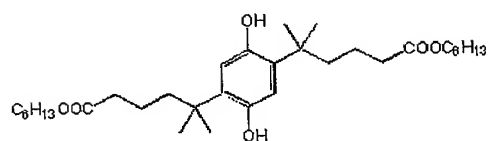
(Cpd-10) 色像安定化剤



(Cpd-11)



(Cpd-12)

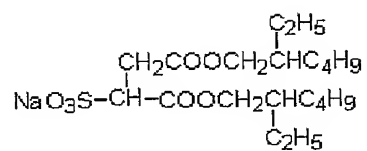


【0158】

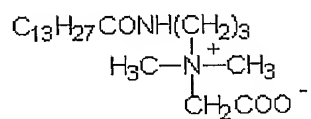
【化10】

(Cpd-13) (a) / (b) / (c) の6:2:2混合物(モル比)

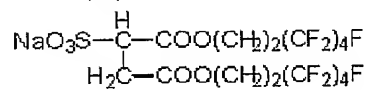
(a)



(b)



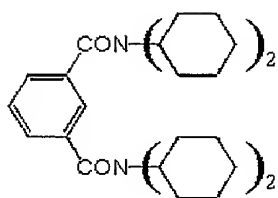
(c)



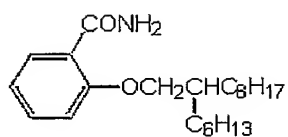
【0159】

【化 11】

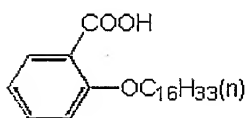
(Cpd-14)



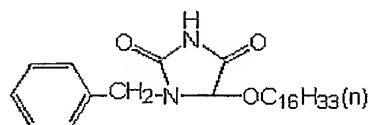
(Cpd-15)



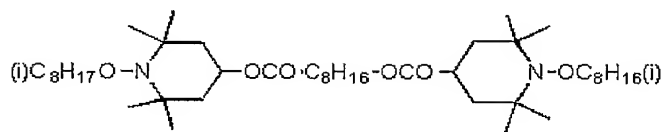
(Cpd-16)



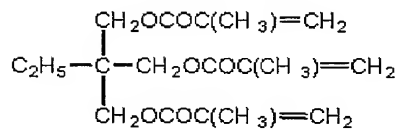
(Cpd-17)



(Cpd-18)



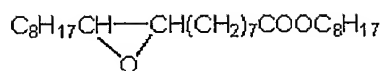
(Cpd-19)



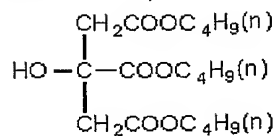
【0160】

【化 13】

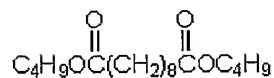
(S o l v - 1)



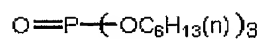
(S o l v - 2)



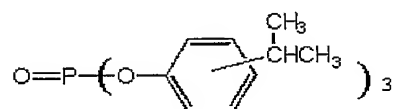
(S o l v - 3)



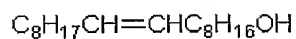
(S o l v - 4)



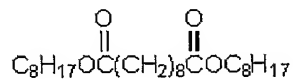
(S o l v - 5)



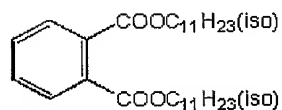
(S o l v - 6)



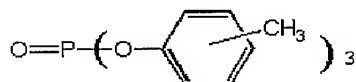
(S o l v - 7)



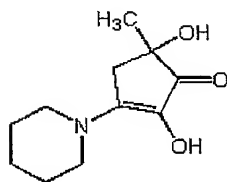
(S o l v - 8)



(S o l v - 9)



(S 1 - 4)



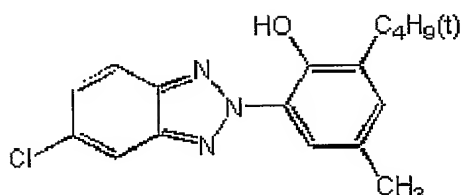
【0162】

【化 1 4】

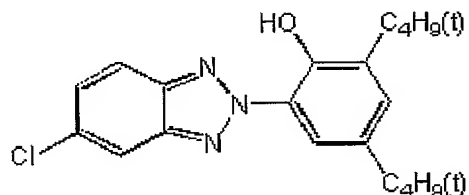
UV-A : (UV-1) / (UV-4) / (UV-5) = 1 / 7 / 2 の混合物 (質量比)

UV-B : (UV-1) / (UV-2) / (UV-3) / (UV-4) / (UV-5)
= 1 / 1 / 2 / 3 / 8 の混合物 (質量比)

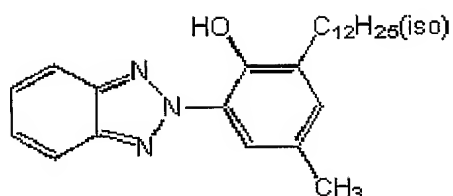
(UV-1)



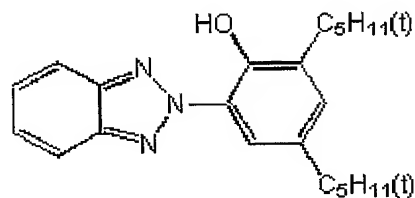
(UV-2)



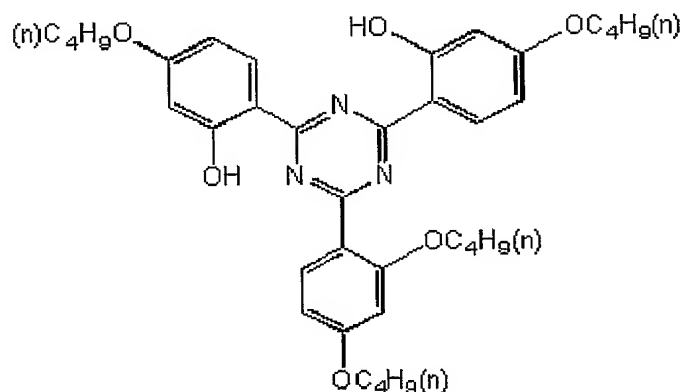
(UV-3)



(UV-4)



(UV-5)



【0163】

以上のようにして作成した試料を試料 001 とした。試料 001 とは、各感光性乳剤層のハロゲン化銀乳剤を表 2 のように変更した試料を作成し、試料 002 ~ 006 とした。各層の 2 乳剤の銀モル比は、試料 001 と同一とした。また、各ハロゲン化銀乳剤の特徴を表 3 にまとめた。

【0164】

【表2】

試料	青色感光性乳剤層	緑色感光性乳剤層	赤色感光性乳剤層
001	BH-1/BL-1	GH-1/GL-1	RH-1/RL-1
002	BH-2/BL-2	GH-2/GL-2	RH-2/RL-2
003	BH-3/BL-3	GH-2/GL-2	RH-2/RL-2
004	BH-4/BL-4	GH-2/GL-2	RH-2/RL-2
005	BH-5/BL-5	GH-2/GL-2	RH-2/RL-2
006	BH-6/BL-6	GH-2/GL-2	RH-2/RL-2

【0165】

【表3】

○はその態様を含むことを表す

ハロゲン化銀乳剤	臭化銀層	沃化銀層	無機配位子Ir	有機配位子Ir
BH-1/BL-1	-	-	-	-
BH-2/BL-2	-	-	-	-
BH-3/BL-3	-	○	-	-
BH-4/BL-4	-	-	○	-
BH-5/BL-5	-	-	-	○
BH-6/BL-6	○	○	○	○
GH-1/GL-1	-	-	-	-
GH-2/GL-2	○	○	○	-
RH-1/RL-1	-	-	-	-
RH-2/RL-2	○	○	○	○

臭化銀層：層状に形成された臭化銀含有相

沃化銀層：層状に形成された沃化銀含有相

無機配位子Ir：ハロゲン配位子およびハロゲン以外の無機配位子を同一錯体中に

含むIrを中心金属とする6配位錯体

有機配位子Ir：ハロゲン配位子および有機配位子を同一錯体中に含むIrを中心

金属とする6配位錯体

【0166】

上記の各試料を127mm幅のロール状に加工し、デジタルミニラボ フロンティア 350（富士写真フイルム社製）を改造した試験機を用いて下記の4条件でグレーの均一露光を行った。

A；副走査搬送速度80mm/sec、ラスタ間隔529 μ sec、潜像保持時間16sec

B；副走査搬送速度80mm/sec、ラスタ間隔529 μ sec、潜像保持時間10sec

C；副走査搬送速度100mm/sec、ラスタ間隔423 μ sec、潜像保持時間12.8sec

D；副走査搬送速度100mm/sec、ラスタ間隔423 μ sec、潜像保持時間8sec

レーザー光源としては、半導体レーザー（発振波長 約940nm）を導波路状の反転ドメイン構造を有するLiNbO₃のSHG結晶により波長変換して取り出した約470nmの青色レーザー、半導体レーザー（発振波長 約1060nm）を導波路状の反転ドメイン構造を有するLiNbO₃のSHG結晶により波長変換して取り出した約530nmの緑色レーザーおよび波長約650nmの赤色半導体レーザー（日立タイプNo. HL6501MG）を用いた。3色のそれぞれのレーザー光はポリゴンミラーにより主走査方向及び走査方向に対して垂直方向に移動し、試料上に、順次走査露光できるようにした。半導体レーザーの温度による光量変動は、ペルチェ素子を利用して温度が一定に保たれることで抑えられている。実効的なビーム径は、80 μ mで、走査ピッチは42.3 μ m（600dpi）であり、1画素あたりの露光時間は、7～8 $\times 10^{-8}$ 秒であった。半導体レーザーは温度による光量変化を抑えるために、ペルチェ素子を用いて温度を一定にし

出証特2005-3018158

た。露光は、恒温室内で 15℃/55%RH の低温環境下で、露光後処理部まで試料を搬送するローラが結露し、ローラによる結露ムラが出る条件で行った。

【0167】

上記の試料 006 を用いて、下記の処理工程にて発色現像補充液の容量が発色現像タンク容量の 2 倍となるまで連続処理（ランニングテスト）を行った。このランニング処理液を用いて、各感材を、下記処理工程で処理した。

【0168】

処理工程	温度	時間	補充量
発色現像	45.0℃	17 秒	35 mL
漂白定着	40.0℃	17 秒	30 mL
リンス 1	45.0℃	4 秒	—
リンス 2	45.0℃	4 秒	—
リンス 3	45.0℃	3 秒	—
リンス 4	45.0℃	5 秒	121 mL
乾燥	80℃	15 秒	

（注）

* 感光材料 1m² あたりの補充量

**富士写真フイルム（株）製リンスクリーニングシステム RC50D をリンス（3）に装着し、リンス（3）からリンス液を取り出してポンプにより逆浸透モジュール（RC50D）へ送る。同槽で送られた透過水はリンス（4）に供給し、濃縮液はリンス（3）に戻す。逆浸透モジュールへの透過水量は 50～300 mL/分を維持するようにポンプ圧を調整し、1日10時間温調循環させた。リンスは（1）から（4）への 4 タンク向流方式とした。

【0169】

各処理液の組成は以下の通りである。

[発色現像液]	[タンク液]	[補充液]
水	800 mL	800 mL
蛍光増白剤（FL-3）	4.0 g	8.0 g
残色低減剤（SR-1）	3.0 g	5.5 g
トリイソプロパノールアミン	8.8 g	8.8 g
p-トルエンスルホン酸ナトリウム	10.0 g	10.0 g
エチレンジアミン 4 酢酸	4.0 g	4.0 g
亜硫酸ナトリウム	0.10 g	0.10 g
塩化カリウム	10.0 g	—
4,5-ジヒドロキシベンゼン-1,3-ジスルホン酸ナトリウム	0.50 g	0.50 g
ジナトリウム-N,N-ビス（スルホナートエチル）ヒドロキシルアミン	8.5 g	14.0 g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-（β-メタンスルホンアミドエチル）アニリン・3/2 硫酸塩・モノハイドレード	7.0 g	19.0 g
炭酸カリウム	26.3 g	26.3 g
水を加えて全量	1000 mL	1000 mL
pH（25℃、硫酸と KOH で調整）	10.25	12.6

【0170】

[漂白定着液]	[タンク液]	[補充液]
水	800 mL	800 mL
チオ硫酸アンモニウム（750 g/L）	107 mL	214 mL
コハク酸	29.5 g	59.0 g

エチレンジアミン 4 酢酸鉄 (III) アンモニウム

	47.0 g	94.0 g
エチレンジアミン 4 酢酸	1.4 g	2.8 g
硝酸 (67%)	17.5 g	35.0 g
イミダゾール	14.6 g	29.2 g
亜硫酸アンモニウム	16.0 g	32.0 g
メタ重亜硫酸カリウム	23.1 g	46.2 g
水を加えて全量	1000 mL	1000 mL
pH (25℃、硝酸とアンモニア水で調整)	6.00	6.00

【0171】

[リンス液]

[タンク液]

[補充液]

塩素化イソシアヌール酸ナトリウム

0.02 g

0.02 g

脱イオン水 (電導度 $5 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下)

1000 mL

1000 mL

pH (25℃)

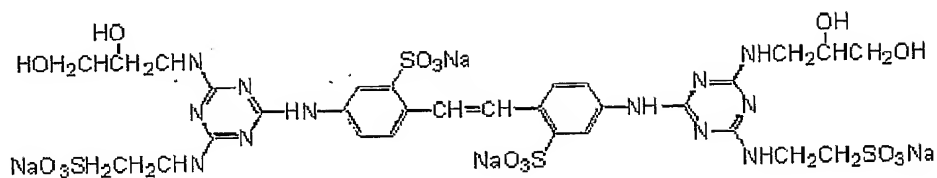
6.5

6.5

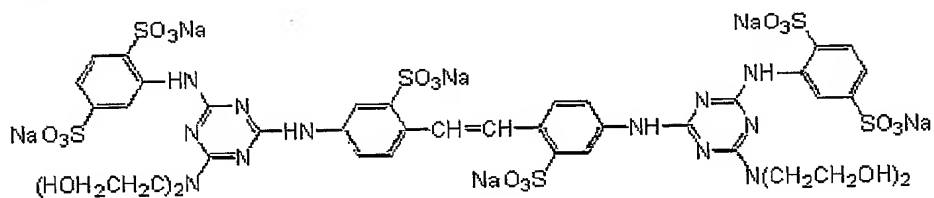
【0172】

【化 15】

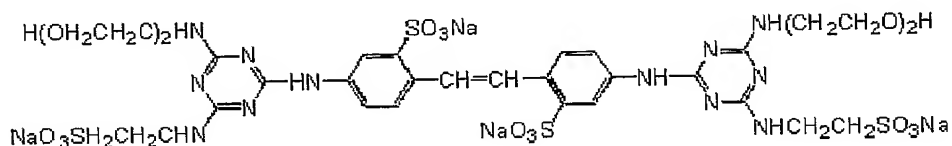
FL-1



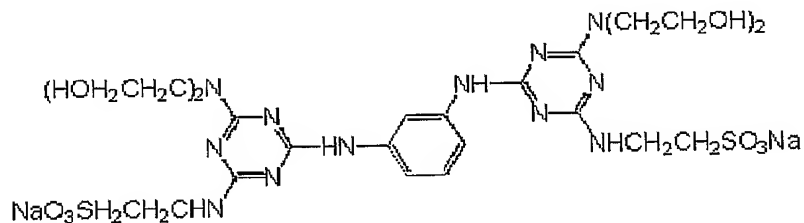
FL-2



FL-3



SR-1



【0173】

結露ムラの結果を表4に示した。表4から、本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料および画像形成方法は、プリント生産性が高いにもかかわらず、結露ムラを生じず、欠陥の無い高品質なプリントが得られることが分かる。

【0174】

【表 4】

試料	副走査搬送速度 (mm/sec)	ラスター間隔 (μ sec)	潜像保持時間 (sec)	プリント 生産性	結露ムラ (IIO-)	備考
001	80	529	16	×	◎	比較例
001	80	529	10	△	◎	比較例
001	100	423	12.8	△	○	比較例
001	100	423	8	◎	×	比較例
002	100	423	8	◎	○	本発明
003	100	423	8	◎	○	本発明
004	100	423	8	◎	○	本発明
005	100	423	8	◎	○	本発明
006	80	529	16	×	◎	比較例
006	80	529	10	△	◎	比較例
006	100	423	12.8	△	◎	比較例
006	100	423	8	◎	◎	本発明

プリント生産性 ◎;極めて高い、△;やや低い、×;低い

結露ムラ ◎;全く見えない、○;僅かに見える、×;筋状のムラが多く見られる

【0175】

実施例 2

(青感層乳剤 B-1 の調製)

攪拌した脱イオンゼラチンを含む脱イオン蒸留水に、40℃にて硝酸銀と塩化ナトリウムおよび臭化カリウムを pAg および pH を制御しつつ同時添加し、塩化銀含有率 99.8 モル%、臭化銀含有率 0.2 モル%の高塩化銀立方体粒子を調製した。この調製の過程において、硝酸銀の添加が 3%の時点から 92%の時点にかけて、 $K_2[IrCl_6]$ および $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ を添加した。更に、花王アトラス社製デモール N (商品名) の 5%水溶液と硫酸マグネシウムの 20%水溶液を用いて脱塩を行った後、ゼラチン水溶液と混合した。得られた乳剤粒子は、投影面積円直径 0.64 μm 、粒径分布の変動係数 0.07 の単分散立方体塩臭化銀粒子であった。

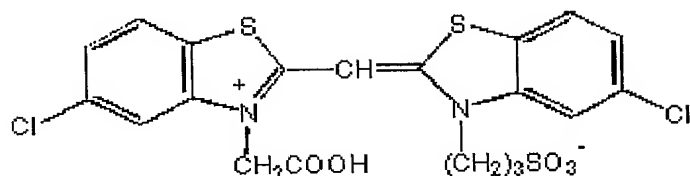
【0176】

得られた乳剤を溶解し、チオ硫酸ナトリウム、塩化金酸、増感色素 B-1、増感色素 B-2、1-(3-アセトアミドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、1-(4-エトキシフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを添加し、60℃にて化学増感を行った。こうして得られた乳剤を乳剤 BH-11 とした。

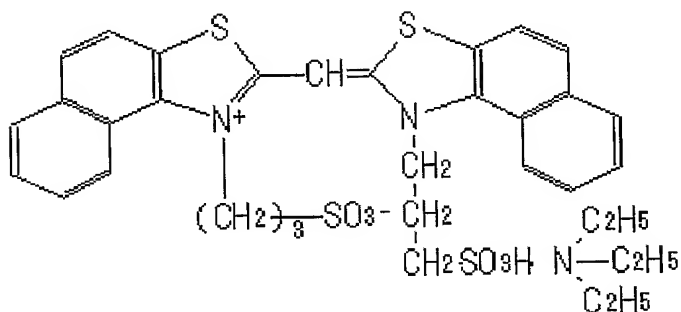
【0177】

【化16】

増感色素B-1



増感色素B-2



【0178】

乳剤BH-11とは、硝酸銀と塩化ナトリウムおよび臭化カリウムの添加時間を、それぞれ変更した以外は同様にして、投影面積円直径0.50 μ m、粒径分布の変動係数0.07、塩化銀含有率99.8モル%、臭化銀含有率0.2モル%の単分散立方体乳剤である乳剤BL-11を調製した。乳剤BH-11と乳剤BL-11を銀量で1:1の比率で混合して青感層乳剤B-1を調製した。

【0179】

(緑感層乳剤G-1の調製)

攪拌した脱イオンゼラチンを含む脱イオン蒸留水に、40℃にて硝酸銀と塩化ナトリウムおよび臭化カリウムをpAgおよびpHを制御しつつ同時添加し、塩化銀含有率99.7モル%、臭化銀含有率0.3モル%の高塩化銀立方体粒子を調製した。この調製の過程において、硝酸銀の添加が3%の時点から92%の時点にかけて、K₂[IrCl₆]およびK₄[Fe(CN)₆]・3H₂Oを添加した。更に、花王アトラス社製デモールNの5%水溶液と硫酸マグネシウムの20%水溶液を用いて脱塩を行った後、ゼラチン水溶液と混合した。得られた乳剤粒子は、投影面積円直径0.50 μ m、粒径分布の変動係数0.08の単分散立方体塩臭化銀粒子であった。

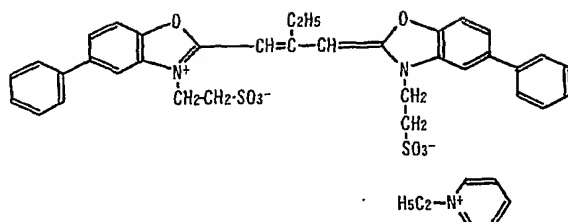
【0180】

得られた乳剤を溶解し、チオ硫酸ナトリウム、塩化金酸、1-(3-アセトアミドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、1-(4-エトキシフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、増感色素G-1を添加し、60℃にて化学増感を行った。こうして得られた乳剤を乳剤GH-11とした。

【0181】

【化 17】

増感色素 G-1



【0182】

剤 GH-11 とは、硝酸銀と塩化ナトリウムおよび臭化カリウムの添加時間を、それぞれ変更した以外は同様にして、投影面積円直径 $0.45\ \mu\text{m}$ 、粒径分布の変動係数 0.07、塩化銀含有率 99.7 モル%、臭化銀含有率 0.3 モル% の単分散立方体乳剤である乳剤 GL-11 を調製した。乳剤 GH-11 と乳剤 GL-11 を銀量で 1:1 の比率で混合して緑感層乳剤 G-1 を調製した。

【0183】

(緑感層乳剤 G-2 の調製)

乳剤 GH-11 とは、粒子形成の後期に添加する臭化カリウムの量を変更し、表面から 20 nm の深さに相当する領域まで、臭化銀含有率 5 モル% の領域を作ったことのみ異なる乳剤を調製し、得られた乳剤を乳剤 GH-12 とした。

乳剤 GL-11 とは、粒子形成の後期に添加する臭化カリウムの量を変更し、表面から 20 nm の深さに相当する領域まで、臭化銀含有率 5 モル% の領域を作ったことのみ異なる乳剤を調製し、得られた乳剤を乳剤 GL-12 とした。

更に、乳剤 GH-12 と乳剤 GL-12 を銀量で 1:1 の比率で混合して緑感層乳剤 G-2 を調製した。

【0184】

(赤感層乳剤 R-1 の調製)

攪拌した脱イオンゼラチンを含む脱イオン蒸留水に、 40°C にて硝酸銀と塩化ナトリウムおよび臭化カリウムを pAg および pH を制御しつつ同時添加し、塩化銀含有率 99.8 モル%、臭化銀含有率 0.2 モル% の高塩化銀立方体粒子を調製した。この調製の過程において、硝酸銀の添加が 3% の時点から 92% の時点にかけて、 $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ および $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を添加した。更に、花王アトラス社製デモール N の 5% 水溶液と硫酸マグネシウムの 20% 水溶液を用いて脱塩を行った後、ゼラチン水溶液と混合した。得られた乳剤粒子は、投影面積円直径 $0.40\ \mu\text{m}$ 、粒径分布の変動係数 0.08 の単分散立方体塩臭化銀粒子であった。

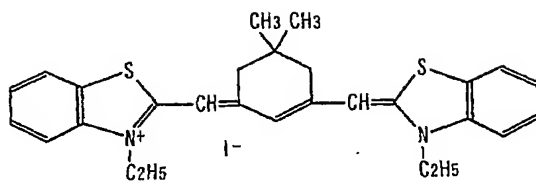
【0185】

得られた乳剤を溶解し、チオ硫酸ナトリウム、塩化金酸、1-(3-アセトアミドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、1-(4-エトキシフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、増感色素 R-1、増感色素 R-2、安定剤 S-1 を添加し、 60°C にて化学増感を行った。こうして得られた乳剤を乳剤 RH-11 とした。

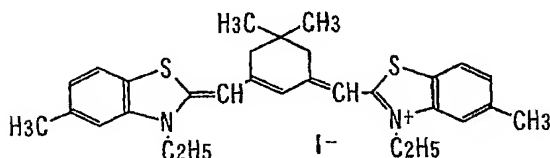
【0186】

【化 18】

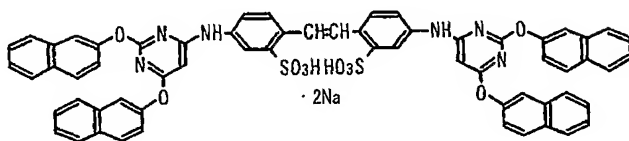
増感色素 R-1



増感色素 R-2



安定剤 S-1



【0187】

乳剤 RH-11 とは、硝酸銀と塩化ナトリウムおよび臭化カリウムの添加時間を、それぞれ変更した以外は同様にして、投影面積円直径 $0.35 \mu\text{m}$ 、粒径分布の変動係数 0.07 、塩化銀含有率 99.7 モル%、臭化銀含有率 0.3 モル%の単分散立方体乳剤である乳剤 RL-11 を調製した。乳剤 RH-11 と乳剤 RL-11 を銀量で $1:1$ の比率で混合して赤感層乳剤 R-1 を調製した。

【0188】

(試料 101 の作製)

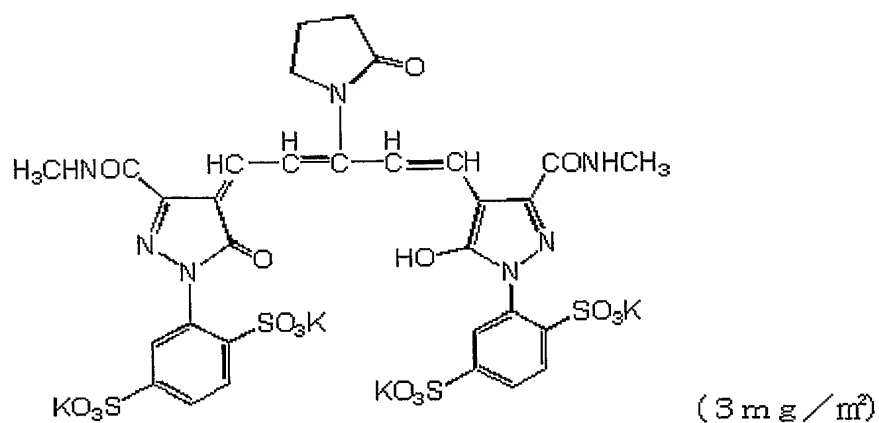
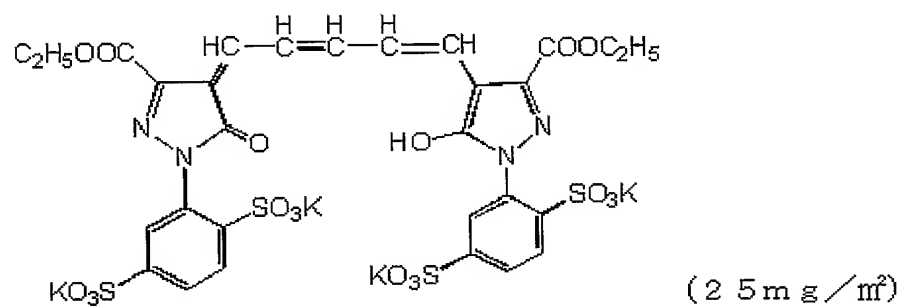
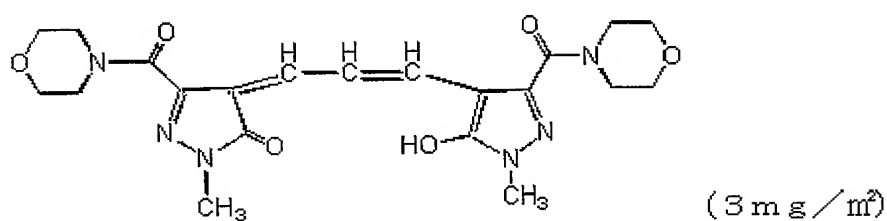
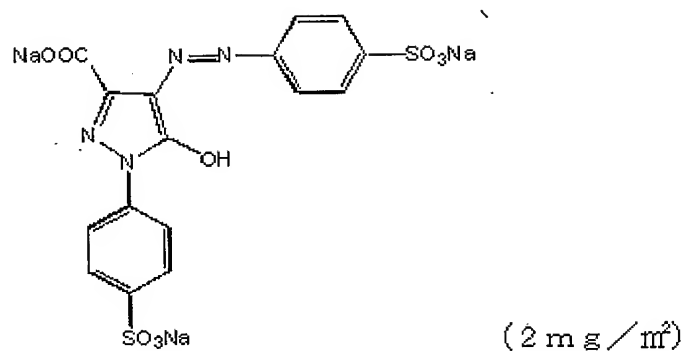
坪量 180 g/m^2 の紙パルプの乳剤層塗布面に、表面処理を施したアナターゼ型酸化チタンを 15 質量%の含有量で分散して含む高密度溶融ポリエチレンをラミネートし、裏面には高密度ポリエチレンをラミネートした反射支持体をコロナ放電処理し、ゼラチン下塗層を設けた後、下記の各写真構成層を塗設して、ハロゲン化銀カラー写真感光材料である試料 101 を作製した。尚、表中に記載のハロゲン化銀乳剤は、銀に換算した値で示した。

【0189】

なお、第二層、第四層、および第七層には硬膜剤としてテトラキス（ビニルスルホニルメチル）メタンおよび $2,4$ -ジクロロ- 6 -ヒドロキシー- s -トリアジン・ナトリウムを添加した。また、各層には、表面張力調整用の塗布助剤として、界面活性剤スルホ琥珀酸ジ（ 2 -エチルヘキシル）・ナトリウムおよびスルホ琥珀酸ジ（ $2,2,3,3,4,4,5,5$ -オクタフルオロペンチル）・ナトリウムを添加した。また、各層に Ab-1、Ab-2、Ab-3 及び Ab-4 をそれぞれ全量が 14.0 mg/m^2 、 62.0 mg/m^2 、 5.0 mg/m^2 及び 10.0 mg/m^2 となるように添加した。更に、イラジエーション防止のために、以下の染料（カッコ内は塗布量を表す）を添加した。

【0190】

【化 19】



【0191】

第一層 (青感層)

ゼラチン

乳剤 (B-1)

イエローカプラー (Y-1)

1. 10

0. 24

0. 45

色像安定剤 (ST-1)	0.05
色像安定剤 (ST-2)	0.05
色像安定剤 (ST-5)	0.10
2, 5-ジ- <i>t</i> -オクチルヒドロキノン	0.005
P- <i>t</i> -オクチルフェノール	0.08
ポリ (<i>t</i> -ブチルアクリルアミド)	0.04
ジノニルフタレート	0.05
ジブチルフタレート	0.15

【0192】

第二層 (中間層)

ゼラチン	1.20
2, 5-ジ- <i>t</i> -オクチルヒドロキノン	0.02
2, 5-ジ- <i>s e c</i> -ドデシルヒドロキノン	0.03
2, 5-ジ- <i>s e c</i> -テトラデシルヒドロキノン	0.06
2- <i>s e c</i> -ドデシル-5- <i>s e c</i> -テトラデシルヒドロキノン	0.03
2, 5-ジ [(1, 1-ジメチル-4-ヘキシルオキシカルボニル) ブチル] ヒドロキノン	0.03
ジ- <i>i</i> -デシルフタレート	0.04
ジブチルフタレート	0.02

【0193】

第三層 (緑感層)

ゼラチン	1.30
乳剤 (G-1)	0.12
マゼンタカプラー (M-1)	0.20
色像安定剤 (ST-3)	0.10
色像安定剤 (ST-4)	0.02
ジ- <i>i</i> -デシルフタレート	0.10
ジブチルフタレート	0.10

【0194】

第四層 (紫外線吸収層)

ゼラチン	0.94
紫外線吸収剤 (UV-1)	0.17
紫外線吸収剤 (UV-2)	0.27
2, 5-ジ [(1, 1-ジメチル-4-ヘキシルオキシカルボニル) ブチル] ヒドロキノン	0.06

【0195】

第五層 (赤感層)

ゼラチン	1.00
乳剤 (R-1)	0.17
シアンカプラー (C-1)	0.22
シアンカプラー (C-2)	0.06
色像安定剤 (ST-1)	0.06
2, 5-ジ- <i>t</i> -オクチルヒドロキノン	0.003
ジブチルフタレート	0.10
ジオクチルフタレート	0.20

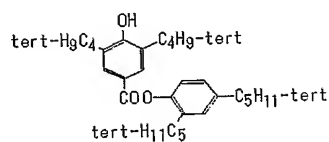
【0196】

第六層 (紫外線吸収層)

【0201】

【化23】

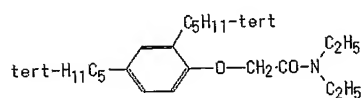
ST-1



【0202】

【化24】

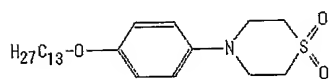
ST-2



【0203】

【化25】

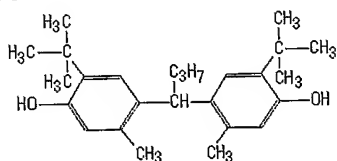
ST-3



【0204】

【化26】

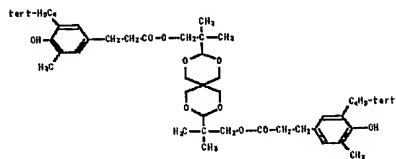
ST-4



【0205】

【化27】

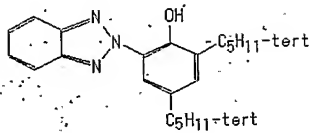
ST-5



【0206】

【化 28】

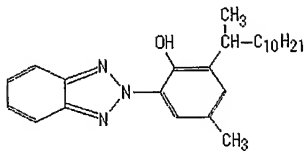
UV-1



【0207】

【化 29】

UV-2



【0208】

試料 101 とは緑感層の乳剤を G-2 に変更したことのみに異なる試料を調製し、試料 102 とした。

上記の各試料を 127mm 幅のロール状に加工し、デジタルミニラボ フロンティア 350 (商品名、富士写真フイルム社製) を改造した試験機を用いて実施例 1 と同様の 4 条件でグレーの均一露光を行い、結露ムラの評価を行った。露光は、恒温室内で 15℃/55%RH の低温環境下で、露光後処理部まで試料を搬送するローラが結露し、ローラによる結露ムラが出る条件で行った。

【0209】

上記の試料 102 を用いて、下記の処理工程にて発色現像補充液の容量が発色現像タンク容量の 2 倍となるまで連続処理 (ランニングテスト) を行った。このランニング処理液を用いて、各感材を、下記処理工程で処理した。

【0210】

処理工程	温度	時間	補充量
発色現像	38.5℃	45秒	45mL
漂白定着	38.0℃	45秒	35mL
リンス1	38.0℃	20秒	—
リンス2	38.0℃	20秒	—
リンス3	38.0℃	20秒	—
リンス4	38.0℃	20秒	121mL
乾燥	80℃		

(注)

* 感光材料 1m² あたりの補充量

** 富士写真フイルム (株) 製リンスクリーニングシステム RC50D をリンス (3) に装着し、リンス (3) からリンス液を取り出してポンプにより逆浸透モジュール (RC50D) へ送る。同槽で送られた透過水はリンス (4) に供給し、濃縮液はリンス (3) に戻す。逆浸透モジュールへの透過水量は 50~300mL/分を維持するようにポンプ圧を調整し、1日10時間温調循環させた。リンスは (1) から (4) への 4タンク向流方式とした。

【0211】

各処理液の組成は以下の通りである。

[発色現像液]	[タンク液]	[補充液]
水	800mL	800mL

蛍光増白剤 (FL-1)	2.2 g	5.1 g
蛍光増白剤 (FL-2)	0.35 g	1.75 g
トリイソプロパノールアミン	8.8 g	8.8 g
ポリエチレングリコール平均分子量300	10.0 g	10.0 g
エチレンジアミン4酢酸	4.0 g	4.0 g
亜硫酸ナトリウム	0.10 g	0.20 g
塩化カリウム	10.0 g	—
4,5-ジヒドロキシベンゼン-1,3-ジスルホン酸ナトリウム	0.50 g	0.50 g
ジナトリウム-N,N-ビス(スルホナートエチル)ヒドロキシルアミン	8.5 g	14.0 g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β -メタンスルホンアミドエチル)アニリン・3/2硫酸塩・モノハイドレード	4.8 g	14.0 g
炭酸カリウム	26.3 g	26.3 g
水を加えて全量	1000 mL	1000 mL
pH (25℃、硫酸とKOHで調整)	10.15	12.40

【0212】

[漂白定着液]	[タンク液]	[補充液]
水	800 mL	800 mL
チオ硫酸アンモニウム (750 g/L)	107 mL	214 mL
m-カルボキシベンゼンスルフィン酸	8.3 g	16.5 g
エチレンジアミン4酢酸鉄(III)アンモニウム	47.0 g	94.0 g
エチレンジアミン4酢酸	1.4 g	2.8 g
硝酸(67%)	16.5 g	33.0 g
イミダゾール	14.6 g	29.2 g
亜硫酸アンモニウム	16.0 g	32.0 g
メタ重亜硫酸カリウム	23.1 g	46.2 g
水を加えて全量	1000 mL	1000 mL
pH (25℃、硝酸とアンモニア水で調整)	6.5	6.5

【0213】

[リンス液]	[タンク液]	[補充液]
塩素化イソシアヌール酸ナトリウム	0.02 g	0.02 g
脱イオン水(電導度5 μ S/cm以下)	1000 mL	1000 mL
pH (25℃)	6.5	6.5

【0214】

結露ムラの結果を表5に示した。表5から、本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料および画像形成方法は、プリント生産性が高いにもかかわらず、結露ムラが少なく、欠陥の無い高品質なプリントが得られることが分かる。

【0215】

【表 5】

試料	副走査搬送速度 (mm/sec)	ラスタ間隔 (μ sec)	潜像保持時間 (sec)	プリント 生産性	結露ムラ (%)	備考
101	80	529	16	×	◎	比較例
101	80	529	10	△	◎	比較例
101	100	423	12.8	△	○	比較例
101	100	423	8	◎	×	比較例
102	80	529	16	×	◎	比較例
102	80	529	10	△	◎	比較例
102	100	423	12.8	△	○	比較例
102	100	423	8	◎	○	本発明

プリント生産性 ◎;極めて高い、△;やや低い、×;低い

結露ムラ ◎;全く見えない、○;僅かに見える、×;筋状のムラが多く見られる

【0216】

実施例 3

実施例 1 で作製した試料に以下の露光装置でグレーの均一露光を与え、実施例 1 と同様に結露ムラの評価を行った。光源としては、実施例 1 の光源とは約 470 nm の青色レーザーの代わりに、波長約 440 nm の青色半導体レーザー（2001 年 3 月 第 48 回応用物理学関係連合講演会で日亜化学（株）発表）を用いたことのみ異なる光源を用いた。この場合も、本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料および画像形成方法は、プリント生産性が高いにもかかわらず、結露ムラがなく、欠陥の無い高品質なプリントが得られることが分かった。

【図面の簡単な説明】

【0217】

【図 1】 図 1 は、本発明の画像形成装置を示す概略図である。

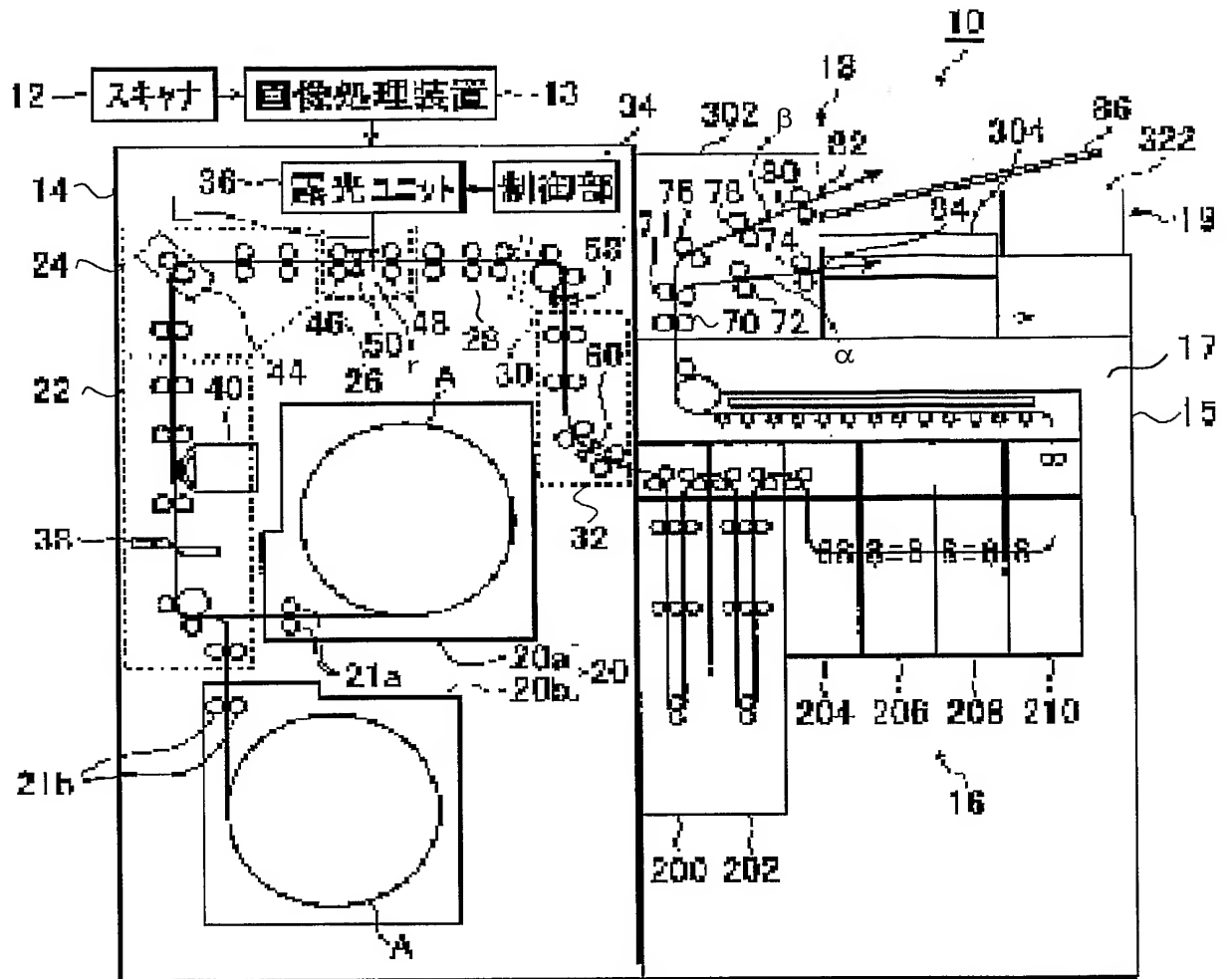
【符号の説明】

【0218】

- 10 画像形成装置
- 12 スキャナー
- 13 画像処理装置
- 14 プリンター
- 15 プロセッサ
- 16 現像処理部
- 17 乾燥処理部
- 18 振戻部
- 19 ソータ
- 20 供給部
- 20a マガジン
- 20b マガジン
- 21a 引出口ローラ対
- 21b 引出口ローラ対
- 22 裏印字部
- 24 レジスト部
- 26 露光部
- 28 副走査受部
- 30 振分部
- 32 搬出部
- 34 制御部

36 露光ユニット
40 裏印字ヘッド
44 レジスト用ローラ対
46 副走査ローラ対
48 副走査ローラ対
50 位置検出センサ
58 位置検出センサ
60 搬送ローラ
70 搬送ローラ
71 搬送ローラ
72 搬送ローラ
74 搬送ローラ
76 搬送ローラ
78 搬送ローラ
80 搬送ローラ
82 出口
84 出口
86 集積トレイ
200 現像槽
202 定着漂白槽
204 第1水洗槽
206 第2水洗槽
208 第3水洗槽
210 第4水洗槽
302 搬送ユニット
304 振戻ユニット
322 トレイ
A 感光材料
r 露光位置
L 光ビーム
 α 搬送経路
 β 搬送経路

【書類名】 図面
【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 短時間で大量のプリントを作成することができ、かつプリントのムラや欠陥の少ない高品質プリントが可能なハロゲン化銀写真カラー感光材料および画像形成方法を提供する。

【解決手段】 副走査搬送速度 90 mm/sec 以上、ラスタ間隔 $500\text{ }\mu\text{sec}$ 以下で走査露光し、該走査露光終了後 12 sec 以内に発色現像を開始することによって画像を形成する走査露光用ハロゲン化銀カラー写真感光材料であって、該ハロゲン化銀カラー写真感光材料が反射支持体上に、塩化銀含有率が 90 mol\% 以上であり、かつ臭化銀含有率が $0.1\sim 4\text{ mol\%}$ 以下であって臭化銀含有相が層状に形成されたハロゲン化銀乳剤かまたは、沃化銀含有率が $0.02\sim 1\text{ mol\%}$ であって沃化銀含有相が層状に形成されたハロゲン化銀乳剤あるハロゲン化銀カラー写真感光材料ならびに画像形成方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 2 4 5 9 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社